

(19) FEDERAL REPUBLIC
OF GERMANY



GERMAN
PATENT
OFFICE

(12) PATENT SPECIFICATION
(11) 36 34 644 A1

(51) Int.Cl.⁴:
E 21 B 43/22
C 10 L 1/32
C 10 L 1/14
B 01 F 17/00

(21) Reference: P 36 34 644.6
(22) Application date: 10 Oct 86
(43) Disclosure date: 30 Apr 87

(51) //C10L 1/18, 1/22, 1/24, B01F 17/12, 17/18, 17/42, 17/44

(30) Convention priority: (32) (33) (31)
24 Oct 85 US 790,916

(71) Applicant:

Pfizer, Inc., New York, NY, US

(74) Representatives:

Lederer, F., Dipl.-Chem., Dr., 8000
Munich; Riederer, Frhr. von Paar zu
Schönau, A., Dipl.-Eng.,
Patent attorneys, 8300 Landshut

(72) Inventor:

Danley, Dennis Edward, New
London County, Conn., US

Request for examination submitted per § 44 PatG

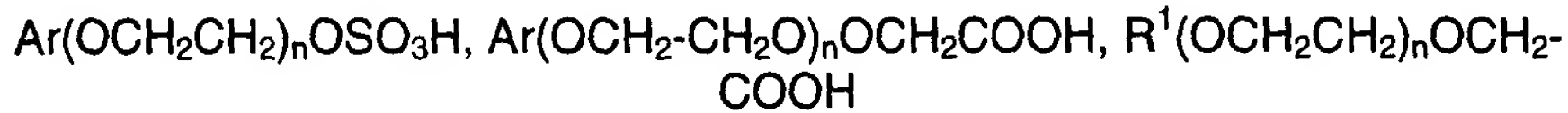
(54) Procedure to improve the transport of viscous crude oil

(57) A procedure to improve the mobility and the pipeline transport of viscous crude oil by formation of an oil-water emulsion with this oil and 20 to 80 wt.-% [water] in the presence of 170 to 4,000 parts by wt. of a tenside mixture per million parts by wt. oil, where this mixture consists of 30 to 70 wt.-% of an anionic or amphoteric tenside (A), chosen from those of formulae $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{H}$, $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{OCH}_2\text{COOH}$, $\text{R}^1(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{COOH}$

and a sodium or ammonium salt thereof; and 30 to 70 parts by wt. of a non-ionic tenside chosen from (B) of formula $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$, or (C) of formula $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_r(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_m\text{OH}$, where this tenside (C) has an HLB value of 10 to 20, Ar is octyl-phenyl or nonyl-phenyl, n is an integer from 2 to 10, p an integer from 10 to 100, m an integer from 20 to 40, r an integer from 20 to 50, R^1 is C_8 - C_{18} -alkyl and R^2 is C_{12} - C_{18} alkyl; and this emulsion.

Patent claims

1. Procedure to improve the mobility of viscous crude oil, **characterized by** an oil-water emulsion being formed with this oil and 20 to 80 wt.-% water, in the presence of 170 to 4,000 parts by wt. of a tenside mixture per million parts by wt. of oil, where this mixture contains 30 to 70 parts by wt. of an anionic or amphoteric tenside (A), chosen from those of formulae



and a sodium or ammonium salt thereof; and 30 to 70 parts by wt. of a non-ionic tenside chosen from

(B) of formula $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$, or

(C) of formula $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_r(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_m\text{OH}$

where this tenside (C) has an HLB value of 10 to 20, Ar is octyl-phenyl or nonyl-phenyl,

n is an integer from 2 to 10,

p an integer from 10 to 100,

m an integer from 20 to 40,

r an integer from 20 to 50,

R^1 is $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ -alkyl and R^2 is $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ alkyl.

2. Procedure according to claim 1, **characterized by** this water being present in an amount of 25 to 50 wt.-% of the oil.

3. Procedure according to claim 1, **characterized by** the mixture consisting of 50 parts by wt. tenside (A) and 50 parts by wt. tenside (B) or tenside (C).

4. Procedure according to claim 1, **characterized by** the tenside mixture being present in an amount of 200 to 1500 parts by wt. per million parts by weight oil.

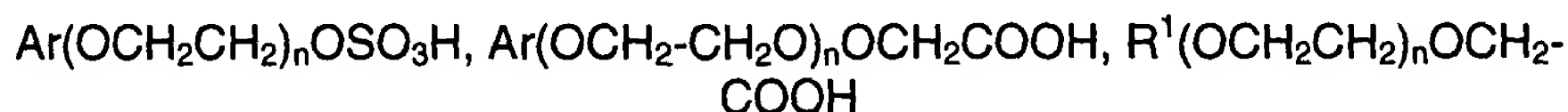
5. Procedure according to claim 1, **characterized by** (A) being $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OSO}_3\text{H}$, or a sodium or ammonium salt thereof.

6. Procedure according to claim 1, **characterized by** the non-ionic tenside being (B).

7. Procedure according to claim 1, **characterized by** the non-ionic tenside (C) having an HLB value of 12 to 16.

8. Procedure according to claim 6, **characterized by** (A) being $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OCH}_2\text{COOH}$, $\text{R}^1(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{COOH}$ or a sodium or ammonium salt thereof.

9. Procedure for the transport of a viscous crude oil through a pipe, **characterized by** an oil-water emulsion being formed with this oil and 20 to 80 wt.-% water in the presence of 170 to 4,000 parts by wt. of a tenside mixture per million parts by wt. oil, where this mixture consists of 30 to 70 parts by wt. of an anionic or amphoteric tenside (A), chosen from those of formula



and a sodium or ammonium salt thereof; and 30 to 70 parts by wt. of a non-ionic tenside chosen from

(B) of formula $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$, or

2

(C) of formula $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_r(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_m\text{OH}$,

where the tenside (C) has an HLB value of 10 to 20, Ar is octyl-phenyl or nonyl-phenyl,

n is an integer from 2 to 10,

p an integer from 10 to 100,

m an integer from 20 to 40,

r an integer from 20 to 50,

R^1 is $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ -alkyl and

R^2 is $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ alkyl.

10. Procedure according to claim 9, **characterized by** the water being present in an amount of 25 to 50 wt.-% of oil.

11. Procedure according to claim 9, **characterized by** the mixture consisting of 50 parts by wt. tenside (A) and 50 parts by wt. tenside (B) or tenside (C).

12. Procedure according to claim 9, **characterized by** the tenside mixture being present in an amount of 300 to 1,500 parts by wt. per million parts by weight of oil.

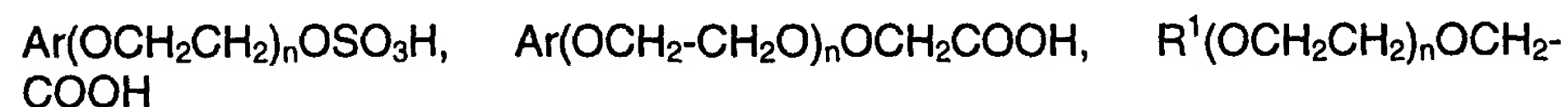
13. Procedure according to claim 9, **characterized by** (A) being $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{H}$, or a sodium or ammonium salt thereof.

14. Procedure according to claim 9, **characterized by** the non-ionic tenside being (B)

15. Procedure according to claim 9, **characterized by** the non-ionic tenside being (C) with a HLB value of 12 to 16.

16. Procedure according to claim 14, **characterized by** (A) being $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{COOH}$, $\text{R}^1(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{COOH}$ or a sodium or ammonium salt thereof.

17. Oil-water emulsion **characterized by** containing 20 to 80 vol.-% viscous crude oil, 20 to 80 wt.-% water and from 170 to 4,000 parts by wt. of a tenside mixture per million parts by wt. oil, where this mixture contains 30 to 70 parts by wt. of an anionic or amphoteric tenside (A), chosen from those of formulae



and a sodium or ammonium salt thereof; and 30 to 70 parts by wt. of a non-ionic tenside chosen from those

(B) of formula $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$, or

(C) of formula $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_r(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_m\text{OH}$

where the tenside (C) has an HLB value of 10 to 20, Ar is octyl-phenyl or nonyl-phenyl,

n is an integer from 2 to 10,

p an integer from 10 to 100,

m an integer from 20 to 40,

r an integer from 20 to 50,

R^1 is $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ -alkyl and R^2 is $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ alkyl.

18. Emulsion according to claim 17, **characterized by** water being present in an amount of 25 to 50 wt.-% of the oil.
19. Emulsion according to claim 17, **characterized by** the mixture consisting of 50 parts by wt. tenside (A) and 50 parts by wt. tenside (B) or tenside (C).
20. Emulsion according to claim 17, **characterized by** the tenside mixture being present in an amount of 200 to 1,500 parts by wt. per million parts by wt. of oil.
21. Emulsion according to claim 17, **characterized by** (A) being $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{H}$, or a sodium or ammonium salt thereof.
22. Emulsion according to claim 17, **characterized by** the non-ionic tenside being (B).
23. Emulsion according to claim 17, **characterized by** the non-ionic tenside being (C) with a HLB value of 12 to 16.
24. Emulsion according to claim 22, **characterized by** (A) being

3

$\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{COOH}$, $\text{R}^1(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{COOH}$, or a sodium or ammonium salt thereof.

Description

The invention concerns procedures to improve the transport rate of viscous crude oil by forming an oil-water emulsion with mixtures of certain tensides.

Pumping viscous crude oils out of producing wells and subsequent transport by pipelines is difficult, due to the oil's low mobility. Earlier methods of overcoming this problem consisted in admixing lighter hydrocarbons such as kerosene or light condensates and then heating the crude. These state of the art methods are expensive and energy-wasting.

A still different method to reduce the viscosity of heavy crude oils consists in forming an oil-water emulsion. The following patents disclose such methods, which use numerous means of forming the emulsions for this purpose:

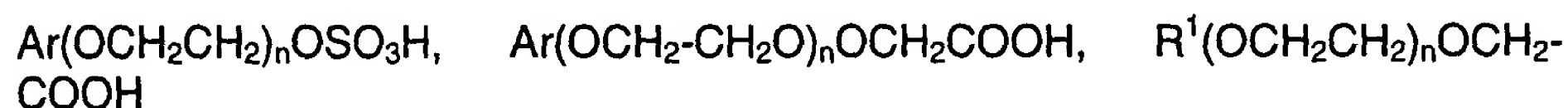
US 3,380,531;
 US 3,467,195;
 US 4,108,193;
 US 4,152,290;

US 4,153,573;
 US 4,153,575;
 US 4,162,989;
 US 4,192,767 and
 US 4,214,999.

However, these methods have important disadvantages, for instance in that the emulsion obtained is still relatively viscous, requiring heating to obtain an emulsion with a satisfactorily low viscosity, or in that the subsequent separation of the oil is difficult.

US 4,239,052 discloses the use of a combination of an ethoxilated alkyl-phenol and an aralkyl-sulfonate of low molecular weight, to lower the viscosity of viscous hydrocarbons. US 4,246,919 discloses a method in which a combination of an ethoxilated alkyl-phenol and an ethoxilated polypropylene glycol is used. US 4,249,564 discloses an emulsion in which a combination of an ethoxilated alkyl-phenol and a salt of an ethoxilated alcohol sulfate is used. US 4,265,264 concerns a method that uses a combination of a salt of an ethoxilated alcohol sulfate and certain poly-(oxy-ethylene)-poly-(oxy-propylene) copolymers, or an ethoxilated alcohol. US 4,285,356 discloses a method to reduce the viscosity of viscous hydrocarbons by forming an emulsion with a combination of certain alkyl-polyethers-ethoxilated sulfates and an alcohol-ether sulfate.

The present invention concerns a procedure that has clear advantages over the state of the art technology, in that oil-water emulsions of very low viscosity at ambient temperature are obtained, which allow achieving considerable improvements in the output capacity of production wells that discharge viscous crude oils. Accordingly, the invention discloses a procedure to improve the mobility of a viscous crude and a procedure for the transport of viscous crude oils through a pipeline, where each of these procedures is characterized by forming an oil-water emulsion with the viscous crude and 20 to 80 wt.-% water, in the presence of 170 to 4,000 parts by wt. of a tenside mixture per million parts by weight of oil, where this mixture consists of 30 to 70 parts by wt. of an anionic or amphoteric tenside (A), chosen from those of formulae



and a sodium or ammonium salt thereof; and 30 to 70 parts by wt. of a non-ionic tenside chose from those

(B) of formula $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$, or

(C) of formula $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_r(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_m\text{OH}$

4

where the tenside (C) has an HLB value of 10 to 20, Ar is octyl-phenyl or nonyl-phenyl,

n is an integer from 2 to 10,

p an integer from 10 to 100,

m an integer from 20 to 40,

r an integer from 20 to 50,

R^1 is C_8 - C_{18} -alkyl and

R^2 is C_{12} - C_{18} alkyl.

The invention also concerns the emulsions formed by means of these procedures.

The especially preferred amount of water in the above emulsion and the procedures for their application is of 25 to 50 wt.-% of the viscous crude oil. An especially preferred mixture of tensides consists of 50 parts by wt. tenside (A) and 50 parts by wt. of tenside (B) or tenside (C).

An especially preferred amount of tenside mixture used in the emulsion is 200 to 1,500 parts by wt. of this mixture per million parts by wt. of viscous crude.

One class of especially preferred tenside mixtures is that in which (A) is an anionic tenside chosen from (A^1), (A^2) or (A^3) according to the definition above, or a sodium or ammonium salt thereof, and the non-ionic tenside (B) is as defined above; this class also comprises mixtures in which (A) is the anionic tenside (A^1) according to the above definition and the non-ionic tenside is (C) is as defined above, with a HLB value of 12 to 16.

Specific tenside mixtures that are particularly preferred for the manufacture of the emulsions according to the invention and to realize the procedures according to the invention are those that have equal parts by wt. of the following active constituents:

1. (A^1) the sodium or ammonium salt of $4\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OSO}_3\text{H}$ and (B) is $4\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{70}\text{OH}$;
2. (A^1) the sodium or ammonium salt of $4\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OSO}_3\text{H}$ and (B) is $4\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{30}\text{OH}$;
3. (A^1) the sodium or ammonium salt of $4\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OSO}_3\text{H}$ and (C) is

with a HLB of 16;

4. (A¹) is the sodium or ammonium salt of 4-C₉H₁₉C₆H₄(OCH₂CH₂)₄OSO₃H and (B) is 4-C₈H₁₇C₆H₄(OCH₂CH₂)₁₀₀OH;
5. (A¹) is the sodium or ammonium salt of 4-C₉H₁₉C₆H₄(OCH₂CH₂)₄OSO₃H and (B) is 4-C₈H₁₇C₆H₄(OCH₂CH₂)₁₀OH;
6. (A⁵) the sodium or ammonium salt of the amphoteric tenside

where R² is C₁₂-C₁₈-alkyl and

- (B) is 4-C₈H₁₇C₆H₄(OCH₂CH₂)₃₀OH;
7. (A⁴) the disodium salt of

where R¹ is C₈-C₁₈-alkyl and

- (B) is 4-C₉H₁₉C₆H₄(OCH₂CH₂)₁₀₀OH;
8. (A²) the sodium or ammonium salt of 4-C₈H₁₇C₆H₄(OCH₂CH₂)₄OCH₂COOH and (B) is 4-C₈H₁₇C₆H₄(OCH₂CH₂)₃₀OH;
 9. (A³) is the sodium or ammonium salt of C₁₀H₂₁(OCH₂CH₂)₄OCH₂COOH and (B) is 4-C₈H₁₇C₆H₄(OCH₂CH₂)₃₀OH;

As mentioned earlier, the invention concerns a procedure to improve the transport of viscous crude oil by improving the mobility of the oil at the well outlet and during transport through pipelines by forming oil-water emulsions with certain new tenside mixtures.

The tensides and their mixtures are first selected in the laboratory to ensure that they have the ability to form oil-water emulsions of substantially reduced viscosity at ambient temperature, and have the appropriate stability so that the emulsion can be transported to the oil recovery facility. The preferred

emulsions may of course not be so stable that the subsequent oil separation becomes difficult. The ideal emulsion is thus one that has a good mobility at room temperature, at the well outlet and during transport and allows an easy and essentially complete oil separation at the recovery facility.

The laboratory study was performed by preparing oil-water emulsions with samples of different viscous crude oils and measuring their viscosity and emulsion stability by methods well known in this technical field. These studies

were performed using either water or a salt solution, as aqueous phase. The salt solutions used were either salt solutions obtained naturally at the well head, or synthetic salt solutions that simulated such natural occurrences.

It was found in these studies that mixtures of certain known anionic or amphoteric tensides – here called tenside (A) – with certain known non-ionic tensides – here called either tenside (B) or tenside (C) – formed oil-water emulsions with increased mobility at room temperature that had the stability indicated.

The anionic or amphoteric tenside designated (A) above is chosen from those of formulae

(A¹): $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{H}$, where Ar is octyl-phenyl or nonyl-phenyl and n is an integer from 2 to 10, representing an average number of ethylene oxide units, or a sodium or ammonium salt thereof;

(A²): $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{COOH}$, or a sodium or ammonium salt thereof, where Ar and n have the meaning defined for (A¹);

(A³): $\text{R}^1(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{COOH}$, or a sodium or ammonium salt thereof, where R¹ is a linear or branched C₈-C₁₈-alkyl;

(A⁴):

or a sodium or ammonium salt thereof, where R¹ is a linear or branched C₈-C₁₈-alkyl;

and (A⁵):

or a sodium or ammonium salt thereof, where R² is a linear or branched C₁₂-C₁₈-alkyl.

The non-ionic tenside designated as (B) in the tenside mixtures mentioned above is chosen from those of formula $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$, where Ar is defined as above and p is an integer between 10 and 100 that represents an average number of ethylene oxide units.

The alternately used non-ionic tensides designates as (C) above is chosen from those of formula

where r represent an average number of ethylene oxide units and m the average number of propylene oxide units.

Examples of suitable, commercially available tensides (A^1) above include Alipal[®]CO-433, Alipal[®]CO-436, obtainable from the GAF Corporation, New York, NY 10020. Other suppliers of tensides (A^1), with an average value of n of 2 to 10, include the Witco Chemical Corp., New York, NY 10022; Onyx Chemical Co., Jersey City, NJ 07302; Conoco Chemicals, Houston, TX and Rohm & Haas Co., Philadelphia PA 19105.

Examples of suitable, commercially available tensides (A^2) above are Hüls[®]BW 1142 and its homologues, obtainable from Chemische Werke Hüls AG, P.O. Box 1230, D-4370 Marl, Federal Republic of Germany.

Examples of suitable, commercially available tensides (A^3) above are Hüls[®]BW 1109 and its homologues, also obtainable from Chemische Werke Hüls AG.

Examples of suitable, commercially available tensides (A^4) above include Eleminol[®]MON-7 of the Sanyo Chemical Industries, Ltd., Kyoto, Japan; and the Dowfax[®] tensides 2A0, 2A1 and 3B2 of Dow Chemical US, Specialty Chemicals Department, Midland, MI 48640.

Examples of suitable, commercially available tensides (A^5) above include Miranol[®]C2MSF, Miranol[®]H2M, Miranol[®]L2M-SF, Miranol[®]O2M and Miranol[®]C2M, obtainable from the Miranol Chemical Co., Dayton, NJ 08810; and Cycloteric[®]DC-SF of the Cyclo Chemical Corp., Miami FL.

Suitable, commercially available tensides (B) include Triton[®]X-100,

6

Triton[®]X-305, Triton[®]X-405, Triton[®]X-705 and Triton[®]N-998, with an average of 10, 30, 40, 70 or 100 oxy-ethylene units, respectively, obtainable from Rohm & Haas Co., Philadelphia, PA 19105; T-DET[®]-N-407 and T-DET[®]507 of Thomas Hayward, Kansas City KS 66110 and Tergitol[®]NP-40 of Union Carbide Corp., Danbury, CT 06817.

Suitable, commercially available tensides (C) above include several of the Pluronic[®] tensides of the BASF Wyandotte Corp., Wyandotte, MI 48192, including Pluronic[®] L35 (HLB 18.5), L43 (HLB 12), L44 (HLB 16), P65 (HLB 17),

L64 (HLB 17), L63 (HLB 11), P75 (HLB 16.5), P85 (HLB 16), P84 (HLB 14), P94 (HLB 13.5), P104 (HLB 13) and P105 (HLB 15). As is well known in the field of surfactants, HLB designates the hydrophilic-lipophilic balance, which is a measure of the relative simultaneous attraction of an emulsifier to the two phases (oil and water) in an emulsion system. Higher HLB values are indicative of a higher hydrophilic character.

Assuming that the phases are easily separated in each case, it is clear to the professional that the recovery process is going to be the more efficient, the higher the oil content in the emulsion. For this reason efficient emulsions according to the invention are those that contain from 20 parts by wt. oil and 80 parts by wt. water to 80 parts by wt. oil and 20 parts by wt. water. Especially preferred emulsions are those that contain 50 to 75 parts by wt. oil and 25 to 50 parts by wt. water. As indicated above, the "water" used in the emulsion can be either fresh water with low or no dissolved solids, or a salt solution with relatively high amounts (up to 15 wt.-%) of TDS (total dissolved solids), including ordinary salt. In most cases, the "water" used in the emulsion is that obtained together with the oil at the well outlet.

In some cases, the liquid discharged through the well outlet is a very viscous water-oil emulsion. It was found that by introducing the tenside mixture according to the invention down the annular space, with moderate mixing in the bore hole the viscous water-oil emulsion can be converted into a very low viscosity oil-water emulsion.

Although the contents in tenside mixture relative to the weight of oil can vary over a wide range, the preferred contents are those in the range of 170 to 4,000 parts by wt. tenside mixture per million parts by weight oil. Especially preferred mixtures are those with 200 to 1,500 parts by wt. tenside per million parts by weight oil. In all cases here mentioned the tenside parts are parts of active component, exclusive of inert diluents that are customarily used in their formulation, such as water.

Preferred tenside mixtures are those that contain 30 to 70 parts by wt. tenside (A) and 30 to 70 parts by weight of either tenside (B) or tenside (C). Those with 50 parts by weight of each of the active constituents (A) and (B) or (A) and (C) are especially preferred.

The following examples illustrate the invention.

Example 1

Viscosity reduction and emulsion stability of a Californian crude oil of density 13.5-15 API with various emulsifiers

Method:

The crude oil sample (280 g), salt solution (the salt solution contained 10 wt.-% total dissolved solids (TDS) and 1 % hardness) (120 g) and emulsifier (0.224 g) (800 ppm relative to the weight of oil) are placed in a mixer and mixed at high shear rate for 30 sec. The viscosity of the emulsion obtained was measured with a Brookfield LVTD Viscometer at spindle speeds of 6, 12, 30 and 60 rpm. All the viscosity values were approximately the same. A 100 ml portion of the emulsion were poured into a measuring cylinder and allowed to stand at 25 °C. After 6 h, each measuring cylinder was inverted three times to redisperse the mixture. The viscosity was measured again and recorded as viscosity after 6 h. The extent of the viscosity reduction and the ease of redispersion after standing are a measure of the magnitude of the coalescence of the oil phase and therefore, a measure of the stability of the emulsion. The results are summarized in the Table below.

Emulsifier [†]	Effectiveness of the dilution, initial viscosity at 25 °C, mPas	Emulsion stability, viscosity after 6 h at 25 °C, mPas
None	20,000	N.A.
Tenside I	9.450	N.A.
Tenside II	200	4,200
Humectant III	250	5,200
Humectant IV	200	5,000
Humectant V	180	6,800
Humectant VI	400	5,500
(Mix of US 4,239,052)		
Humectant VII	320	5,840
(Mix of US 4,249,554)		
	7	
Mixture 1 (I+III)	200	4,400
Mixture 2 (I+II)	300	1,100
Mixture 3 (I+V)	300	1,700

[†] 800 ppm active tenside below, relative to the weight of oil

Tenside	Chemical name and formula
I	Nonyl-phenoxy-tri-(ethylene-oxy)-ethanol sulfate $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$.
II	Octyl-phenoxy-poly-(ethylene-oxy)-ethanol (30 mol ethylene oxide) $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{30}\text{OH}$
III	Octyl-phenoxy-poly-(ethylene-oxy)-ethanol (70 mol ethylene oxide)

	$C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)_{70}OH$
IV	Nonyl-phenoxy-poly-(ethylene-oxy)-ethanol (100 mol ethylene oxide) $C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_{100}OH$
V	Block copolymer of ethylene oxide and propylene oxide (40 % ethylene oxide), HLB = 16*
VI	Dodecyl-benzene sulfonate and nonyl-phenoxy-poly-(ethylene-oxy) ethanol $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3H$ and $C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_{40}OH$ 50/50 mixture
VII	Alfonic 1412-A ^{®**} [$C_{12-14}H_{25-29}(OCH_2CH_2)_3OSO_3NH_4$] plus T-DET-N407 ^{®**} [$C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_{40}OH$] 50/50 mixture (wt./wt.)
Mixture 1	50/50 (wt./wt.) mixture of tensides I and III above
Mixture 2	50/50 (wt./wt.) mixture of tensides I and II above
Mixture 3	50/50 (wt./wt.) mixture of tensides I and V above

² N.A. = not applicable

* Pluronic L-44, BASF Wyandotte

** Alfonic is a registered trademark of Conoco Chemicals. T-DET is a registered trademark of Thompson Hayward Chemical Co.

Example 2

The effect of various ratios of tensides in mixture 2 of Example 1 was determined using the same California heavy crude oil called oil type A below, and a second California heavy crude oil, type B, following the method in Example 1; it was assumed that the ratio of tensides in the mixture was that given below.

Tenside ratio I/II (Total = 800 ppm)	Oil type	Dilution effectiveness	Emulsion stability
0/100	A	200	4,200
25/75	A	240	3,100
50/50	A	300	1,100
75/25	A	7,280	N.A. ³
100/0	A	9,450	N.A. ³

50/50	B4	300	700
Footnotes:			
¹ Initial viscosity at 25 °C, mPas			
² Viscosity after standing at 25 °C for 6 h, mPas			
³ N.A. = not applicable			
⁴ California heavy crude oil, density 11-12 API; viscosity at 33 °C is 15,000 mPas			

Example 3

The effect of changing the total weight of tensides, using mixture 2 of Example 1, was studied with a central California heavy crude oil of 12° API, with a Brookfield viscosity, in mPas of
 > 20,000 at 25 °C,
 18,500 at 33 °C and
 6,320 at 40 °C
 and a paraffin/asphalt ratio of 10.9. The method used was that of Example 1, except that emulsion stability was determined after standing for 2 h – instead of 6 h. The % phase separation after the emulsion had been standing for 2 h was also recorded. The results are summarized below.

Effect of the concentration of mixture 2 on emulsion viscosity and stability

Amount of mixture 2 relative to oil wt.	Initial viscosity, mPas	Viscosity after 2 h at 25 °C, mPas	% phase separation after 2 h
None	> 20,000	> 20,000	100
400	130	600	32
800	180	400	20
1600	160	400	10

Example 4

The effect of various tenside mixtures, each at 800 ppm (relative to oil weight), on the viscosity and stability of 70:30 oil:water emulsions of heavy Northern Montana crude oil were determined by the method above. The heavy crude oil had a viscosity in mPas of
 12,000 at 70°F (22°C)
 2,700 at 100°F (38°C) and
 1,100 at 120°F (49°C).

In each case, double emulsions were prepared in a Waring blender at 140°F (60°C), using tap water and a salt solution with 5% TDS. The emulsion viscosity was determined after cooling to 25°C and the phase separation per hour was determined over a 2 h period. The results are summarized below.

Initial viscosity and stability of a heavy Northern Montana crude oil (70:30 water:oil) with various tenside mixtures of 800 ppm (relative to oil weight)

Tenside mixture*	Initial viscosity, mPas		Phase separation (%/h)	
	Tap water	5% TDS salt solution	Tap water	5% TDS salt solution
Mixture 1	62	74	18	23
Mixture 2	214	70	28	31
Mixture 4	108	84	21	33
Mixture 5	70	35	37	69

* Mixture 1 – a 50:50 (wt.:wt.) mixture of tensides I (Alipal CO-436, GAF Corp., New York, NY 10020) and III (Triton X-305, Rohm & Haas Co., Philadelphia, PA 19105) from Example 1;
 Mixture 2 - a 50:50 (wt.:wt.) mixture of tensides I above and tenside II from Example 1 (Triton X-705, Rohm & Haas Co., Philadelphia, PA 19105);
 Mixture 4 – a 50:50 (wt.:wt.) mixture of tenside I above and tenside IV from Example 1, nonyl-phenoxy-poly-(ethylene oxy)-ethanol (Triton N-998, Rohm & Haas Co., Philadelphia, PA 19105);
 Mixture 5 – a 50:50 (wt.:wt.) mixture of tenside I above and octyl-phenoxy-poly-(ethylene-oxy)-ethanol, $C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2)_{10}OH$ (Triton X-100, Rohm & Haas Co., Philadelphia, PA 19105).

Example 5

A heavily asphalt-containing heavy Peruvian crude oil (280 g), 10 % TDS salt solution (120 g) and 800 ppm of a 50/50 (wt.) tenside mixture were emulsified and the initial Brookfield viscosity was measured as in Example 1, to determine the diluting effect of the tenside mixture at 25°C. The emulsion was then shaken for 24 h at 27 °C, at a rate of 150 shakes/min, to determine the emulsion stability based on coalescence, by determining the oil bead size. Under these conditions a bead size of less than 2 mm (size 1) satisfies the requirement.

Tenside mixture	Diluting effectiveness, viscosity at 25 °C (mPas)	Emulsion stability after 24 h, shake test
None	>20,000	Not applicable
112 mg each of nonyl-phenoxy-tri-(ethylene-oxy)-ethanol sulfate and ethylene oxide-propylene oxide block copolymer (40 % ethylene oxide) (I+IV of Example 1)	230	1-2
112 mg each of ethylene oxide-propylene oxide block copolymer (40 % ethylene oxide) (V of Example 1) and disodium-[(C ₄ H ₉ C ₁₈ H ₃₇)-4-(sulfonyl-phenoxy)]-benzene sulfonate*	230	1

* Eleminol MON-7, a registered trademark of Sanyo Chemical KK

Example 6

The effect of total concentration of tenside mixture 2 on the emulsion stability of heavy California crude oil

Mixtures of 380 g crude oil, 163 g of a 10 % (wt./wt.) salt solution and 100, 200, 400 or 800 ppm (wt.) on an oil weight basis of tenside mixture 2 [a 50/50 (wt./wt.) mixture of tensides I and II from Example 1] are emulsified by pumping the mixture for 5 min through a pipeline loop of 0.25 inch (0.635 cm) diameter, at a wall shear value of 1000 sec⁻¹. The initial aspect and viscosity were obtained as in Example 1 and the emulsion was then pumped through the pipe with a wall shear value of 500 sec⁻¹ and the aspect and water separation after flowing through 25 feet of pipe was recorded. The results are summarized below.

Tenside mix 2 ppm*	Initial emulsion viscosity, mPas	Initial emulsion aspect	After passing through 25 ft of pipe	Water separation
100	130	Homogeneous	Considerable coalescence	170 ml; clear after 10 min
200	100	Homogeneous	Slight coalescence	170 ml; clear after 30 min
400	80	Homogeneous	Homogeneous	160 ml; turbid after 20 h
800	90	Homogeneous	Homogeneous	150 ml; turbid after 20 h

* relative to the weight of oil

Example 7

Emulsion stability in a heavy California crude oil

70:30 oil/salt solution emulsions were prepared using a heavy crude from Cat Canyon, CA with a viscosity of 7860 mPas at 70°F (21°C) (the salt solution contained 6260 ppm TDS, 42 ppm hardness); the emulsion contained 200 to 1,000 ppm tenside mixture; it was prepared by pumping the mixture at 80 (27°C) for 30 sec through a pipeline loop of 0.25 inch (0.635 cm) diameter, at a shear value of 1000 sec⁻¹. Pumping was then continued with a shear value of 500 sec⁻¹ until the emulsion broke down. The times to breakdown of the emulsions tested in this manner are summarized below.

10

Tenside mixture concen- tration, ppm*	Time to breakdown, h	
	Mixture 1 of Example 1	Mixture 2 of Example 1
200	0.25	-
400	0.50	0.6
600	0.75	-
800	1.4	1.5
1,000	1.5	1.7

* relative to the weight of oil

Example 8**Behavior of heavy South American crude oil**

A South American crude oil with a Brookfield viscosity of 11,000 cps at 20°C and 2,800 mPas at 27°C and a paraffin/asphalt ratio of 4.1 was emulsified in a salt solution that contained 6.7 % or 9.1 % total dissolved solids, with three different tenside mixtures, as shown below. In every case the emulsions contained 70 % oil and 30 % (wt.) salt solution, plus 800 ppm tenside mixture. The emulsions were prepared in a Waring blender at 60°C, cooled to 25°C and the initial Brookfield viscosity was determined using spindle No. 3 at 6 rpm. The emulsion stability was determined by the oil droplet size after shaking for 24 h at 27°C, as described in Example 5. The results are summarized below.

Tenside mixture (800 ppm)	Salt solution % TDS	Initial emulsion viscosity, mPas	Emulsion stability after 24 h Droplet size
Mixture 6a, 50:50 (wt.) Mix of Miranol C2MSF* and tenside II of Expl. 1	6.7	40	Complete coalescence
Mixture 4 of Example 4	6.7	420	2-5 mm
Mixture 4 of Example 4	9.1	230	2 mm
Mixture 7a, 50:50 (wt.) Mix of Eleminol MON-7** and tenside IV of Expl. 1	9.1	230	1 mm

* Miranol®C2M-SF, Miranol Chemical Co. Inc., Dayton, NJ 08810; a dicarboxyl-coconut derivative of imidazoline of formula

** Eleminol®MON-7, Sanyo Chemical Co., is a disodium-alkyl-4-(sulfo-phenoxy)-benzene sulfonate of formula

where R is C₄H₉ to C₁₂H₃₇ and can be linear or branched.

Example 9

Behavior of Western Canada bitumen

The procedure of Example 8 was repeated with a bitumen from Western Canada with a Brookfield viscosity of 34,800 mPas at 25°C. In addition to the initial viscosity and the emulsion stability, the % separation after standing for 24 h was determined. The results are summarized in the following table.

11

Tenside mixture* (ppm relat. to oil wt.)	Oil/water weight ratio	Initial emulsion viscosity, mPas	Emulsion stability after 24 h	
			Drop size after shaking, mm	% phase separ. upon standing
Mixture 1 (400)	70/30	180	5-10	100
Mixture 1 (800)	70/30	100	1	6
Mixture 2 (400)	70/30	160	5-10	100
Mixture 2 (600)	70/30	160	1	100
Mixture 2 (800)	70/30	60	1	10
Mixture 4 (400)	70/30	140	5-10	100
Mixture 4 (800)	70/30	80	1	6
Mixture 7 (800)	70/30	50	1-2	100
Mixture 2 (800)	80/20	1,250	1	3

* All tenside mixtures are 50:50 (wt.). Mixtures 1, 2 and 4 are as indicated in Example 4. Mixture 7 is as indicated in Example 8

Example 10

Behavior of tenside mixtures 2, 8 and 9 with a Geisinger California crude

Samples of a heavy crude oil from Geisinger, CA with a Brookfield viscosity of > 10,000 mPas (13.5°API) at 25°C were emulsified with a salt solution with 10 % total dissolved solids, in a ratio of 70 parts by wt. oil to 30 parts by wt. salt solution, with the tenside mixtures listed below, with 400 ppm of each component (total tenside mixture, 800 ppm relative to oil). The initial viscosity (mPas) and the phase separation after standing at 25°C were determined. The results are summarized below.

Tenside mixture (800 ppm)	Initial emulsion viscosity at 25°C, mPas	Phase separation, mL/h
None	> 10,000	-

Mixture 2	600	0.9
Mixture 8	300	1.0
Mixture 9	600	1.0

* Using a Brookfield Viscometer LVT, spindle No. 3 at 6 rpm

** Mixture 2 is a mixture of equal parts by wt. of Alysac[®]CO436 and Triton[®]X-305.

Registered trademark of tensides I and II, respectively, as defined in Example 1

Mixture 8 is a mixture of equal parts by wt. of Hüls BW1142 and Triton[®]X-305; the former is C₁₀H₂₁(OCH₂CH₂)OCH₂COONa (90 % active).

Mixture 9 is a mixture of equal parts by wt. Hüls BW[®]1109 and Triton[®]X-305; Hüls BW[®]1109 is C₁₀H₂₁(OCH₂CH₂)OCH₂COONa (90 % active). Both Hüls BW[®]1109 and BW1124 can be obtained from Chemische Werke Hüls AG, P.O. Box 1230, D-4370 Marl, Federal Republic of Germany.

Example 11

Bore hole emulsification test at Reward Field, McKittrick, CA

A barely still productive well was used, which during a test period of 26 days produced an average daily discharge of oil of 0.7 barrels, of an average density of 12° API [0.986 g/cm³] and an average Brookfield viscosity of > 20,000 mPas. The viscosity of different samples of the crude oil was lowered with 400-800 ppm tenside mixture 2 by the method of Example 1, to 130 to 180 mPas. During the 10-day test period, an aqueous solution of mixture 2, containing 250 ppm each of two active tensides* was injected continuously into the annular space. The liquid discharged during this period contained a 36 % aqueous phase, on the average, and 64 % oil (wt.). The average amount of liquid discharged from the well increased by 240 % and that of oil, by 450 %. The mean temperature at the bore hole outlet was of 30 °C. In addition, the base flow

12

pressure was lowered, from 300 psig in the preliminary period to 26 psig during the test period.

During a 15-day post-test period, oil production dropped to 1.2 bbl/day, which is still 70 % above the amount of the pre-test period. The values are summarized in the table below.

Summary of averaged data from the test at the well in
Reward Field, McKittrick, CA, with tenside mixture 2 (500 ppm)

	Liquid/day, barrels	Oil/day, barrels	Flow pressure, psig	Viscosity**, mPas	Ambient temp., °C, high/low
Pre-test (26 d)	1.8	0.7	300	20,000	9.5/-0.6
Test (10 d)	6.1	3.9	26	10-20	13/2
Post-test (28 d)	5.0	1.2	177	41,200	19/6

* The tenside mixture used was a 5 % aqueous solution of equal parts by weight of the active components: (A¹) sulfatized nonyl-phenoxy-tri-(ethylene-oxy)-ethanol (Alipal®CO436 of the GAF Corp., New York, NY 10020) and (B) octyl-phenoxy-poly-(ethylene-oxy)-ethanol with 30 mol ethylene oxide (Triton®X-305 of Rohm & Haas, Philadelphia, PA 19105). It was pumped into the annular space at such a rate that the calculated composition in tenside mixture, oil and water was maintained.

** Using a Brookfield Viscometer LV, spindle No. 3, at 60 rpm, HA spindle No. 4 at 10 rpm

Example 12

Bore hole emulsification test at the Midway Sunset Field, Fellows, CA

This test was performed at a well that already was moderately productive, which during an 8-day pre-test period yielded on the average 6 barrels oil per day, of a constant Brookfield viscosity of 29,000 mPas at 40°C. The continuous injection of 440 ppm (relative to oil weight) of tenside mixture 2 began on the 9th day. Since the viscosity remained high (28,400 mPas) the amount of mixture 2 was increased to 650 ppm on the 10th day and to 740 ppm on the 11th day, during which period the viscosity dropped to 12,800 mPas (10th day) and 12 cps (11th day). The dosing was maintained at approximately 740 ppm until it was increased again to 1,040 ppm on the 13th day and then maintained at 1,000 to 1,300 ppm until the end of the test period, on the 18th day. During days 11-18 the viscosity remained low (12-90 mPas), except for values of 5,200 and 2,000 on the 12th day. During the 10-day test period the liquid transported increased by 30 % and that of oil by 63 %, to an average of 9.8 barrels per day. The well outlet temperature was of 39°C during the test period. The results are summarized below.

Summary of averaged data from the test at Midwell Sunset Field, Fellows, CA, with tenside mixture 2 at 440 to 1,300 ppm)

	Liquid/day, barrels	Oil/day, barrels	Flow pressure, psig	Viscosity**, mPas	Ambient temp., °C, high/low
Pre-test (8 d)	13	6	130	29,000	26/7
Test (10 d)	17	9.8	100	540 ^a	19/7
Post-test (5 d)	12	6	290	21,800 ^b	19/7

* Using a Brookfield Viscometer HA, spindle No. 4 at 10 rpm

^a During days 13-18 the viscosity remained in the range of 12-90 cps

^b The post-test viscosity was in the range of 13,200 mPas to 31,360 mPas on the 22nd day, the determination performed at the end.

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑪ DE 3634644 A1

⑳ Aktenz ichen: P 36 34 644.6
㉑ Anmeldetag: 10. 10. 86
㉒ Offenlegungstag: 30. 4. 87

⑤1 Int. Cl. 4:
E21 B 43/22
C 10 L 1/32
C 10 L 1/14
B 01 F 17/00

Behördeneigentum

DE 3634644 A1

⑤1 // C10L 1/18,1/22,1/24,B01F 17/12,17/18,17/42,17/44

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
24.10.85 US 790,916

⑦1 Anmelder:
Pfizer, Inc., New York, N.Y., US

⑦4 Vertreter:
Lederer, F., Dipl.-Chem. Dr., 8000 München; Riederer
Frhr. von Paar zu Schönau, A., Dipl.-Ing.,
PAT.-ANW., 8300 Landshut

⑦2 Erfinder:
Danley, Dennis Edward, New London County, Conn.,
US

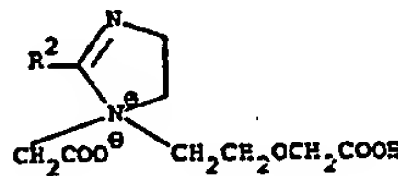
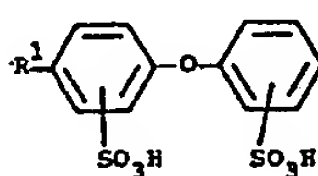
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Verbesserung der Förderung von viskosem Rohöl

Ein Verfahren zur Verbesserung der Beweglichkeit und des Rohrleitungstransportes von viskosem Rohöl durch Bildung einer Öl-in-Wasser-Emulsion mit diesem Öl und 20 bis 80 Gew.-% in Gegenwart von 170 bis 4000 Gew.-Teilen einer Tensidmischung pro Million Gew.-Teile Öl, wobei diese Mischung 30 bis 70 Gew.-Teile eines anionischen oder amphoteren Tensids (A) ausgewählt aus solchen der Formeln

$\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{H}$, $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{COOH}$,

$\text{R}^1(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{COOH}$,



und

einem Natrium- oder Ammoniumsalz davon; und 30 bis 70 Gew.-Teile eines nichtionischen Tensids ausgewählt aus

(B) der Formel $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$, oder
(C) der Formel $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_r(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_m\text{OH}$

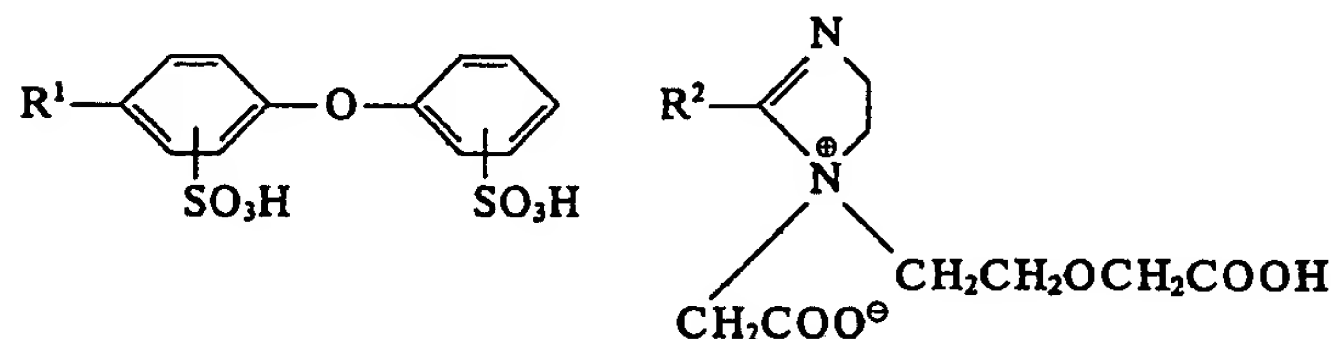
enthält, wobei dieses Tensid (C) einen HLB-Wert von 10 bis 20 aufweist, Ar Octylphenyl oder Nonylphenyl ist, n eine Zahl von 2 bis 10 ist,

p eine Zahl von 10 bis 100 ist,
m eine Zahl von 20 bis 40 ist,
r eine Zahl von 20 bis 50 ist,
 R^1 C₈- bis C₁₈-Alkyl ist und R^2 C₁₂- bis C₁₈-Alkyl ist; und diese Emulsion.

DE 3634644 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Beweglichkeit von viskosem Rohöl, dadurch gekennzeichnet, dass eine Oel-in-Wasser-Emulsion gebildet wird mit diesem Oel und 20 bis 80 Gew.% Wasser in Gegenwart von 170 bis 4000 Gew. Teilen einer Tensidmischung pro Million Gew. Teile Oel, wobei diese Mischung 30 bis 70 Gew. Teile eines anionischen oder amphoteren Tensids (A) ausgewählt aus solchen der Formeln



und einem Natrium- oder Ammoniumsalz davon; und 30 bis 70 Gew. Teile eines nichtionischen Tensids ausgewählt aus

(B) der Formel $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$ oder

(C) der Formel $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_r \left(\text{OCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} \right)_m \text{OH}$

enthält, wobei diese Tensid (C) eine HLB-Wert von 10 bis 20 aufweist, Ar Octylphenyl oder Nonylphenyl ist, n eine Zahl von 2 bis 10 ist, p eine Zahl von 10 bis 100 ist, m eine Zahl von 20 bis 40 ist, r eine Zahl von 20 bis 50 ist, R¹ C₈- bis C₁₈-Alkyl ist und R² C₁₂- bis C₁₈-Alkyl ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieses Wasser in einer Menge von 25 bis 50 Gew.% dieses Oels vorhanden ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese Mischung aus 50 Gew. Teilen Tensid (A) und 50 Gew. Teilen Tensid (B) oder Tensid (C) besteht.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese Tensidmischung in einer Menge von 200 bis 1500 Gew. Teilen auf eine Million Gew. Teile dieses Oels vorhanden ist.

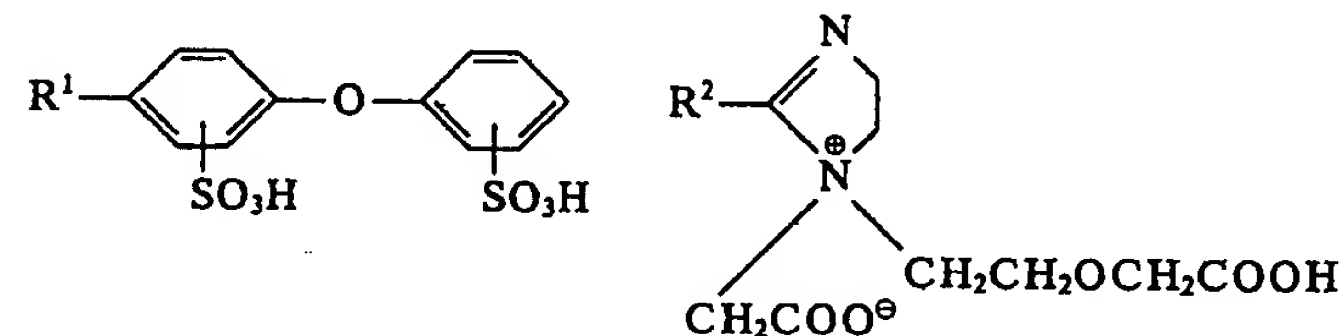
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass (A) $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{H}$ oder ein Natrium- oder Ammoniumsalz davon ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieses nichtionische Tensid (B) ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieses nichtionische Tensid (C) mit einem HLB-Wert von 12 bis 16 ist.

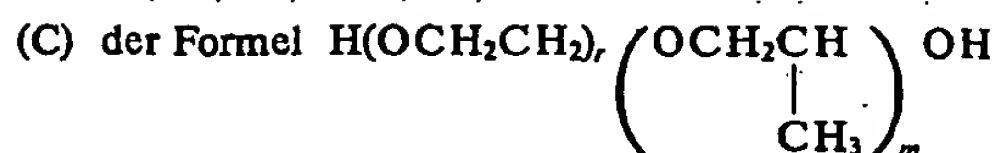
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass (A) $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{COOH}$, $\text{R}^1(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{COOH}$ oder ein Natrium- oder Ammoniumsalz davon ist.

9. Verfahren zum Transportieren von viskosem Rohöl durch eine Röhre, dadurch gekennzeichnet, dass eine Oel-in-Wasser Emulsion gebildet wird mit diesem Oel und 20 bis 80 Gew.% Wasser in Gegenwart von 170 bis 4000 Gew. Teilen einer Tensidmischung pro Million Gew. Teile Oel, wobei diese Mischung 30 bis 70 Gew. Teile eines anionischen oder amphoteren Tensids (A) ausgewählt aus solchen der Formeln



und einem Natrium- oder Ammoniumsalz davon; und 30 bis 70 Gew. Teile eines nichtionischen Tensids ausgewählt aus

(B) der Formel $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$ oder



enthält, wobei dieses Tensid (C) einen HLB-Wert von 10 bis 20 aufweist, Ar Octylphenyl oder Nonylphenyl ist, 5

n eine Zahl von 2 bis 10 ist,

p eine Zahl von 10 bis 100 ist,

m eine Zahl von 20 bis 40 ist,

r eine Zahl von 20 bis 50 ist, 10

R^1 C₈- bis C₁₈-Alkyl ist und

R^2 C₁₂- bis C₁₈-Alkyl ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass dieses Wasser in einer Menge von 25 bis 50 Gew. % dieses Oels vorhanden ist.

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass diese Mischung aus 50 Gew. Teilen Tensid (A) und 50 Gew. Teilen Tensid (B) oder Tensid (C) besteht. 15

12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass diese Tensidmischung in einer Menge von 200 bis 1500 Gew. Teilen auf eine Million Gew. Teile dieses Oels vorhanden ist.

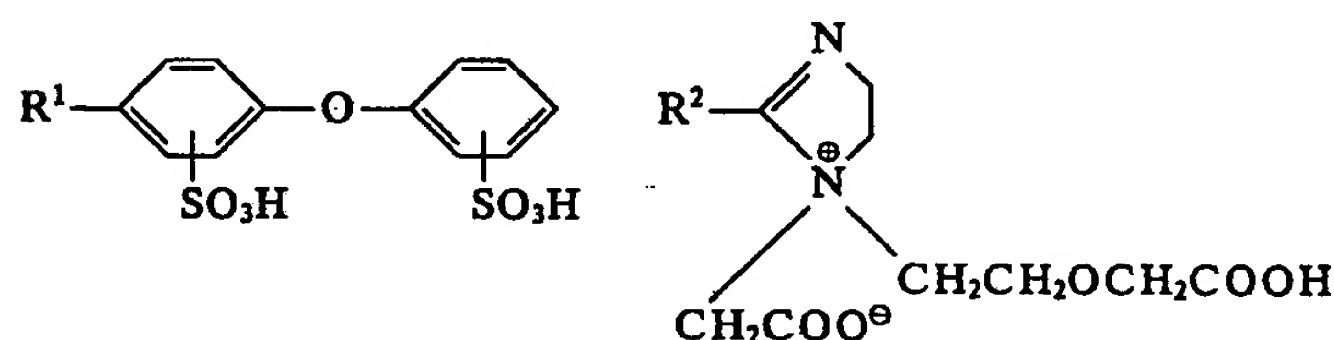
13. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass (A) $Ar(OCH_2CH_2)_nOSO_3H$ oder ein Natrium- oder Ammoniumsalz davon ist. 20

14. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass dieses nichtionische Tensid (B) ist.

15. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass dieses nichtionische Tensid (C) mit einem HLB-Wert von 12 bis 16 ist.

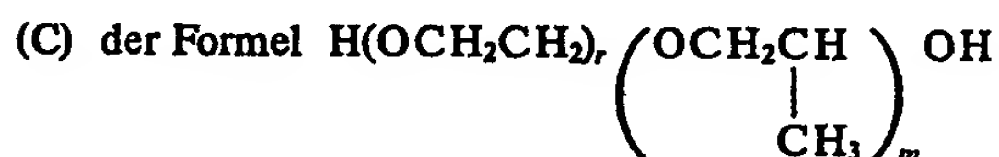
16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass (A) $Ar(OCH_2CH_2)_nOCH_2COOH$, $R^1(OCH_2CH_2)_nOCH_2COOH$ oder eine Natrium- oder Ammoniumsalz davon ist. 25

17. Oel-in-Wasser Emulsion, gekennzeichnet durch 20 bis 80 Vol. % viskoses Rohöl, 20 bis 80 Gew. % Wasser und von 170 bis 4000 Gew. Teilen einer Tensidmischung pro Million Gew. Teile Oel, wobei diese Mischung 30 bis 70 Gew. Teile eines anionischen oder amphoteren Tensids (A) ausgewählt aus solchen der Formeln



und einem Natrium- oder Ammoniumsalz davon; und 30 bis 70 Gew. Teile eines nichtionischen Tensids ausgewählt aus 35

(B) der Formel $Ar(OCH_2CH_2)_pOH$ oder



enthält, wobei dieses Tensid (C) einen HLB-Wert von 10 bis 20 aufweist, Ar Octylphenyl oder Nonylphenyl ist, 50

n eine Zahl von 2 bis 10 ist,

p eine Zahl von 10 bis 100 ist,

m eine Zahl von 20 bis 40 ist,

r eine Zahl von 20 bis 50 ist, 55

R^1 C₈- bis C₁₈-Alkyl ist und R^2 C₁₂- bis C₁₈-Alkyl ist.

18. Emulsion nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass dieses Wasser in einer Menge von 25 bis 50 Gew. % dieses Oels vorhanden ist.

19. Emulsion nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass diese Mischung aus 50 Gew. Teilen Tensid (A) und 50 Gew. Teilen Tensid (B) oder Tensid (C) besteht. 60

20. Emulsion nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass diese Tensidmischung in einer Menge von 200 bis 1500 Gew. Teilen auf eine Million Gew. Teile dieses Oels vorhanden ist.

21. Emulsion nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass (A) $Ar(OCH_2CH_2)_nOSO_3H$ oder ein Natrium- oder Ammoniumsalz davon ist.

22. Emulsion nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass dieses nichtionische Tensid (B) ist. 65

23. Emulsion nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass dieses nichtionische Tensid (C) mit einem HLB-Wert von 12 bis 16 ist.

24. Emulsion nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass (A) $Ar(OCH_2CH_2)_nOCH_2COOH$,

$R^1(OCH_2CH_2)_nOCH_2COOH$ oder ein Natrium- oder Ammoniumsalz davon ist.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Verbesserung der Förderungsgeschwindigkeit von viskosem Rohöl durch Bildung einer Oel-in-Wasser Emulsion mit Gemischen bestimmter Tenside.

Das Pumpen von viskosen Rohölen aus den Förderbohrstellen und der anschliessende Transport in Rohrleitungen ist wegen der niedrigen Beweglichkeit des Oels schwierig. Frühere Methoden zur Bewältigung dieses Problems bestanden darin, dass leichtere Kohlenwasserstoffe, wie Kerosin oder Leichtkondensate, zugemischt wurden und dass man das Rohöl erhitze. Diese Methoden des Standes der Technik sind teuer und energieverschwendend.

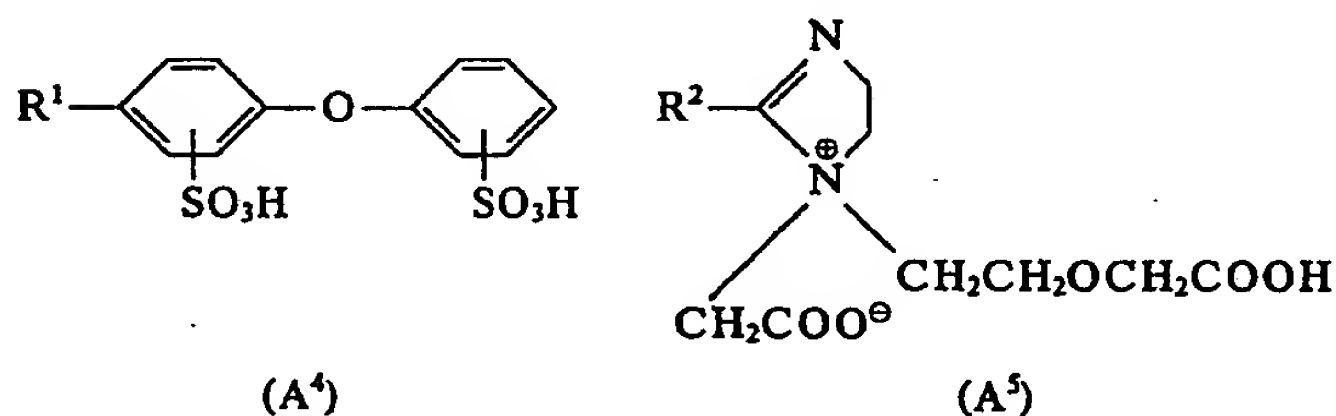
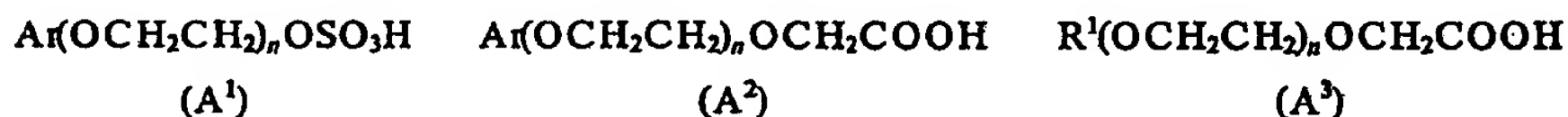
Eine noch andere Methode zur Reduktion der Viskosität von schweren Rohölen besteht darin, dass eine Oel-in-Wasser-Emulsion gebildet wird. Die folgenden Patente offenbaren solche Methoden, die eine Vielzahl von Mitteln zur Bildung von Emulsionen für diesen Zweck verwenden:

U.S. 33 80 531;
U.S. 34 67 195;
U.S. 41 08 193;
U.S. 41 52 290;
U.S. 41 53 573;
U.S. 41 53 575;
U.S. 41 62 989;
U.S. 41 92 767 und
U.S. 42 14 999.

Diese Methoden haben aber bedeutende Nachteile, indem zum Beispiel die erhaltene Emulsion noch immer relativ viskos ist, ein Erhitzen erforderlich ist, um eine Emulsion mit zufriedenstellend niedriger Viskosität zu erhalten, oder die nachfolgende Trennung des Oels schwierig ist.

U.S. 42 39 052 offenbart die Verwendung einer Kombination eines äthoxylierten Alkylphenols und eines Aralkylsulfonats mit niedrigem Molekulargewicht, um die Viskosität von viskosen Kohlenwasserstoffen zu erniedrigen. U.S. 42 46 919 offenbart eine Methode, bei der eine Kombination eines äthoxylierten Alkylphenols und eines äthoxylierten Polypropylenglykols verwendet wird. U.S. 42 49 554 offenbart eine Emulsion, bei der eine Kombination eines äthoxylierten Alkylphenols und eines Salzes eines äthoxylierten Alkoholsulfates verwendet wird. U.S. 42 65 264 betrifft eine Methode, die eine Kombination eines Salzes eines äthoxylierten Alkoholsulfates und gewisser Polyoxyäthylen-polyoxypropylen-Copolymere oder eines äthoxylierten Alkohols verwendet. U.S. 42 85 356 offenbart eine Methode zur Verringerung der Viskosität von viskosen Kohlenwasserstoffen durch Bildung einer Emulsion mit einer Kombination gewisser Alkylpolyäther-äthoxylierter Sulfate und eines Alkoholäthersulfats.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren, das deutliche Vorteile gegenüber jenen des Standes der Technik besitzt, indem Oel-in-Wasser Emulsionen mit sehr niedriger Viskosität bei Umgebungstemperatur erhalten werden, wodurch eine beachtliche Verbesserung der Leistungsfähigkeit von Bohrstellen, die viskose Rohöle fördern erzielt werden kann. Die Erfindung offenbart demnach ein Verfahren zur Verbesserung der Beweglichkeit eines viskosen Rohöls und ein Verfahren zum Transportieren eines viskosen Rohöls durch eine Rohrleitung, wobei jedes dieser Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Oel-in-Wasser-Emulsion gebildet wird mit diesem viskosen Rohöl und 20 bis 80 Gew.% Wasser in Gegenwart von 170 bis 4000 Gew. Teilen einer Tensidmischung pro Million Gew. Teile Oel, wobei diese Mischung 30 bis 70 Gew. Teile eines anionischen oder amphoteren Tensids (A) ausgewählt aus solchen der Formeln



und einem Natrium- oder Ammoniumsalz davon; und 30 bis 70 Gew. Teile eines nichtionischen Tensids ausgewählt aus solchen der Formel

(B) $Ar(OCH_2CH_2)_pOH$ oder

(C) $H(OCH_2CH_2)_r \left(\begin{array}{c} OCH_2CH \\ | \\ CH_3 \end{array} \right)_m OH$

enthält, wobei dieses Tensid (C) einen HLB-Wert von 10 bis 20 aufweist, Ar Octylphenyl oder Nonylphenyl ist,
 n eine Zahl von 2 bis 10 ist,
 p eine Zahl von 10 bis 100 ist,
 m eine Zahl von 20 bis 40 ist,
 r eine Zahl von 20 bis 50 ist,
 R^1 C₈- bis C₁₈-Alkyl ist und
 R^2 C₁₂- bis C₁₈-Alkyl ist.

Die Erfindung betrifft auch die durch diese Verfahren gebildeten Emulsionen.

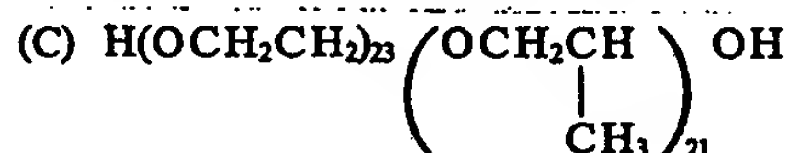
Bei der obigen Emulsion und den Verfahren zu ihrer Verwendung beträgt die besonders bevorzugte Menge Wasser in der Emulsion 25 bis 50 Gew.% des viskosen Rohöls. Eine besonders bevorzugte Mischung von Tensiden besteht aus 50 Gew. Teilen dieses Tensids (A) und 50 Gew. Teilen dieses Tensids (B) oder dieses Tensids (C).

Eine besonders bevorzugte Menge dieser in der Emulsion verwendeten Tensidmischung beträgt 200 bis 1500 Gew. Teile dieser Mischung auf eine Million Gew. Teile dieses viskosen Rohöls.

Eine Klasse von besonders bevorzugten Tensidmischungen ist diejenige, bei der (A) ein anionisches Tensid ausgewählt aus (A¹), (A²) oder (A³) gemäß obiger Definition oder ein Natrium- oder Ammoniumsalz davon ist und dieses nichtionische Tensid (B) gemäß obiger Definition ist; in dieser Klasse werden auch Mischungen umfasst, worin (A) das anionische Tensid (A¹) gemäß obiger Definition und dieses nichtionische Tensid (C) gemäß obiger Definition aber mit einem HLB-Wert von 12 bis 16 sind.

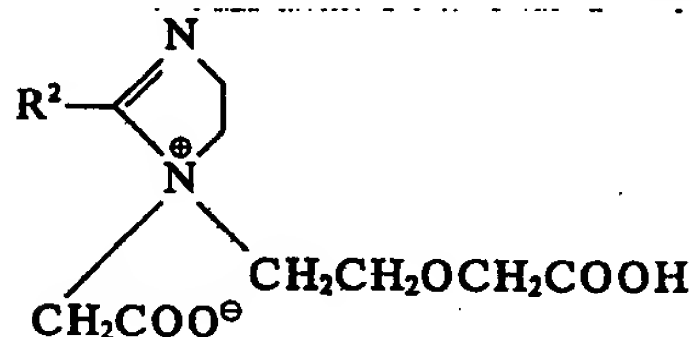
Spezifische Tensidmischungen, die für die Herstellung der erfindungsgemässen Emulsionen und zur Durchführung der erfindungsgemässen Verfahren besonders bevorzugt sind, sind jene, die gleiche Gewichtsteile der folgenden aktiven Bestandteile aufweisen:

1. (A¹) Das Natrium- oder Ammoniumsalz von 4-C₉H₁₉C₆H₄(OCH₂CH₂)₄OSO₃H und (B) 4-C₈H₁₇C₆H₄(OCH₂CH₂)₇₀OH;
2. (A¹) Das Natrium- oder Ammoniumsalz von 4-C₉H₁₉C₆H₄(OCH₂CH₂)₄OSO₃H und (B) 4-C₈H₁₇C₆H₄(OCH₂CH₂)₃₀OH;
3. (A¹) Das Natrium- oder Ammoniumsalz von 4-C₉H₁₉C₆H₄(OCH₂CH₂)₄OSO₃H und



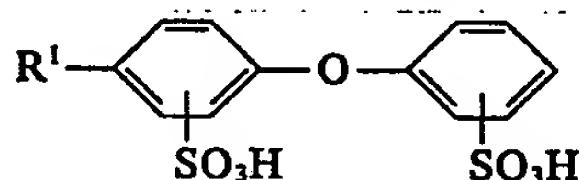
mit einem HLB von 16;

4. (A¹) Das Natrium- oder Ammoniumsalz von 4-C₉H₁₉C₆H₄(OCH₂CH₂)₄OSO₃H und (B) 4-C₈H₁₉C₆H₄(OCH₂CH₂)₁₀₀OH;
5. (A¹) Das Natrium- oder Ammoniumsalz von 4-C₉H₁₉C₆H₄(OCH₂CH₂)₄OSO₃H und (B) 4-C₈H₁₉C₆H₄(OCH₂CH₂)₁₀OH;
6. (A⁵) Das Natrium oder Ammoniumsalz des amphoteren Tensids



worin R^2 C₁₂- bis C₁₈-Alkyl ist und
 (B) 4-C₈H₁₇C₆H₄(OCH₂CH₂)₃₀OH;

7. (A⁴) Das Dinatriumsalz von



worin R^1 C₈- bis C₁₈-Alkyl ist und
 (B) 4-C₉H₁₉C₆H₄(OCH₂CH₂)₁₀₀OH;

8. (A²) Das Natrium- oder Ammoniumsalz von 4-C₈H₁₇C₆H₄(OCH₂CH₂)₄OCH₂COOH und (B) 4-C₈H₁₇C₆H₄(OCH₂CH₂)₃₀OH;
9. (A³) Das Natrium- oder Ammoniumsalz von C₁₀H₂₁(OCH₂CH₂)₄OCH₂COOH und (B) 4-C₈H₁₇C₆H₄(OCH₂CH₂)₃₀OH.

Wie vorstehend ausgeführt, betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Förderleistungssteigerung bei viskosem Rohöl durch Verbesserung der Beweglichkeit des Oels am Bohrlochkopf und beim Transport durch Rohrleitungen, indem man mit gewissen neuen Tensidmischungen Oel-in-Wasser-Emulsionen bildet.

Die Tenside und die Mischungen davon werden zuerst im Laboratorium dahingehend ausgewählt, dass sie die Fähigkeit besitzen, Oel-in-Wasser-Emulsionen mit wesentlich verminderter Viskosität bei Umgebungstemperatur zu bilden und auch eine angemessene Stabilität aufweisen, damit die Emulsion an die Oelwiedergewinnungstelle transportiert werden kann. Die bevorzugten Emulsionen dürfen natürlich nicht so stabil sein, dass die

nachfolgende Oeltrennung schwierig wird. Die ideale Emulsion ist deshalb eine solche, die bei der Umgebungstemperatur des Bohrlochkopfs und während des Transports sehr beweglich ist und die leicht eine im wesentlichen vollständige Oeltrennung an der Wiedergewinnungsstelle ergibt.

Die Lab. Untersuchung wurde durchgeführt, indem man Oel-in-Wasser-Emulsionen mit Proben verschiedener viskoser Röhle herstellt und ihre Viskosität und Emulsionsstabilität nach auf dem Fachgebiet gut bekannten Methoden misst. Diese Untersuchungen wurden unter Verwendung entweder von Wasser oder einer Salzlösung als wässriger Phase durchgeführt. Die verwendeten Salzlösungen waren entweder natürliche an der Bohrstelle gewonnene Salzlösungen oder synthetische Salzlösungen, die solche natürlichen Vorkommens simulierten.

Als Folge dieser Untersuchungen wurde gefunden, dass Gemische gewisser bekannter anionischer oder amphoterer Tenside, die hier als Tensid (A) bezeichnet werden, mit gewissen bekannten nichtionischen Tensiden, die hier entweder als Tensid (B) oder Tensid (C) bezeichnet werden, Wasser-in-Oel-Emulsionen ergaben, die erhöhte Beweglichkeit bei Umgebungstemperatur zeigten und die gewünschte oben angegebene Stabilität aufwiesen.

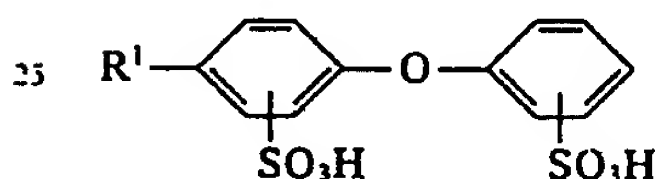
Das in der oben genannten Tensidmischung mit (A) bezeichnete anionische oder amphotere Tensid wird ausgewählt aus solchen der Formeln

(A¹): $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{H}$, worin Ar Octylphenyl oder Nonylphenyl ist und n eine Zahl von 2 bis 10 ist, welches die Durchschnittszahl von Aethylenoxydeinheiten darstellt, einem Natrium- oder Ammoniumsalz davon;

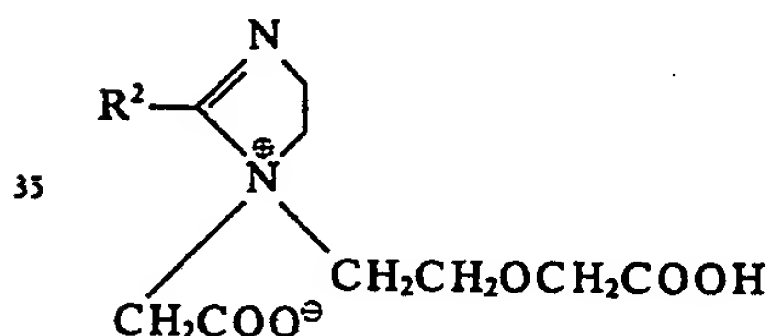
(A²): $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{COOH}$, einem Natrium- oder Ammoniumsalz davon, worin Ar und n die vorstehend für (A¹) definierte Bedeutung haben;

(A³): $\text{R}^1(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{COOH}$, einem Natrium- oder Ammoniumsalz davon, worin R¹ ein geradkettiges oder verzweigtes C₈- bis C₁₈-Alkyl ist;

(A⁴):



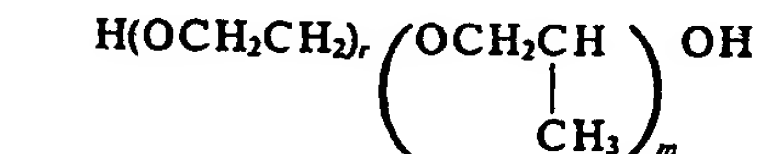
einem Natrium- oder Ammoniumsalz davon, worin R¹ ein geradkettiges oder verzweigtes C₈- bis C₁₈-Alkyl ist; und (A⁵):



einem Natrium- oder Ammoniumsalz davon, worin R² ein geradkettiges oder verzweigtes C₁₂- bis C₁₈-Alkyl ist.

Das in den oben erwähnten Tensidmischungen mit (B) bezeichnete nichtionische Tensid wird ausgewählt aus solchen der Formel $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$, worin Ar wie vorstehend definiert ist und p eine Zahl von 10 bis 100 ist, welches die Durchschnittszahl der Aethylenoxydeinheiten darstellt.

Das in den oben erwähnten Tensidmischungen mit (C) bezeichnete alternativ benützte nichtionische Tensid wird aus solchen der Formel



ausgewählt, worin r die Durchschnittszahl von Aethylenoxydeinheiten und m die Durchschnittszahl von Propylenoxydeinheiten darstellen.

Beispiele geeigneter im Handel erhältlicher obiger Tenside (A¹) umfassen Alipal®CO-433 und Alipal®CO-436, erhältlich von GAF Corporation, New York, NY 10020. Andere Lieferanten von Tensiden (A¹), worin der Durchschnittswert von n 2 bis 10 beträgt, umfassen Witco Chemical Corporation, New York, NY 10022; Onyx Chemical Company, Jersey City, NJ 07302; Conoco Chemicals, Houston, Texas und Rohm und Haas Co., Philadelphia, PA 19105.

Beispiele geeigneter im Handel erhältlicher obiger Tenside (A²) sind Hüls®BW 1142 und dessen Homologe, erhältlich von Chemische Werke Hüls AG, Postfach 1230, D-4370, Marl, Bundesrepublik Deutschland.

Beispiele geeigneter im Handel erhältlicher obiger Tenside (A³) sind Hüls®BW 1109 und dessen Homologe, ebenfalls erhältlich von den Chemische Werke Hüls AG.

Beispiele geeigneter im Handel erhältlicher obiger Tenside (A⁴) umfassen Eleminol®MON-7 von Sanyo Chemical Industries, Ltd., Kyoto, Japan; und die Dowfax® Tenside 2A0, 2A1 und 3B2 von Dow Chemical U.S.A., Speciality Chemicals Department, Midland, Michigan 48640.

Beispiele geeigneter im Handel erhältlicher obiger Tenside (A⁵) umfassen Miranol®C2MSF, Miranol®H2M, Miranol®L2M-SF, Miranol®O2M und Miranol®C2M erhältlich von Miranol Chemical Company, Dayton, NJ, 08810; und Cycloteric®DC-SF von Cyclo Chemical Corp., Miami, Florida.

Geeignete im Handel erhältliche Tenside (B) umfassen Triton®X-100, Triton®X-305, Triton®X-405, Triton®X-

705 und Triton[®]N-998, die im Durchschnitt 10, 30, 40, 70 bzw. 100 Oxyäthyleneinheiten aufweisen, erhältlich von Rohm and Haas Co., Philadelphia, PA 19105; T-DET[®]N-407 und T-DET[®]507 von Thomson Hayward, Kansas City, KS 66110 und Tergitol NP-40 von Union Carbide Corp., Danbury, CT 06817.

Geeignete im Handel erhältliche obige Tenside (C) umfassen mehrere der Pluronic[®] Tenside von BASF Wyandotte Corp., Wyandotte, Michigan 48192, enthaltend Pluronic[®]L35 (HLB 18.5), L43 (HLB 12), L44 (HLB 16), P65 (HLB 17), L64 (HLB 17), L63 (HLB 11), P75 (HLB 16.5), P85 (HLB 16), P84 (HLB 14), P94 (HLB 13.5), P104 (HLB 13) und P105 (HLB 15). Wie es gut bekannt ist auf dem Fachgebiet der oberflächenaktiven Stoffe, bezeichnet HLB das hydrophile-lipophile Gleichgewicht, welches ein Mass ist für die relative gleichzeitige Anziehung eines Emulgiermittels auf die zwei Phasen (Oel und Wasser) in einem Emulsionssystem. Die grösseren HLB-Werte sind indikativ für höhere Hydrophylität.

Unter der Annahme, dass die Phasen in jedem Fall leicht getrennt werden können, ist es für den Fachmann klar, dass der Wiedergewinnungsprozess umso leistungsfähiger sein wird, je höher der Gehalt an Oel in den Emulsionen ist. Aus diesem Grund sind leistungsfähige Emulsionen gemäss der Erfindung solche, die von 20 Gew. Teilen Oel und 80 Gew. Teilen Wasser bis zu 80 Gew. Teilen Oel und 20 Gew. Teilen Wasser enthalten. Besonders bevorzugte Emulsionen sind solche, die 50 bis 75 Gew. Teile Oel und 25 bis 50 Gew. Teile Wasser enthalten. Wie oben angegeben kann das in der Emulsion verwendete "Wasser" natürlich entweder frisches Wasser mit wenig oder keinen gelösten Feststoffen oder eine Salzlösung mit relativ hohen Mengen (bis zu 15 Gew.%) an total gelösten Feststoffen (TDS = total dissolved solids) unter Einschluss von gewöhnlichem Salz sein. In den meisten Fällen ist das in der Emulsion verwendete "Wasser" dasjenige, das zusammen mit dem schweren Rohöl an der Bohrstelle gewonnen wird.

In einigen Fällen ist die durch eine Bohrstelle geförderte Flüssigkeit eine sehr viskose Wasser-in-Oel Emulsion. Es wurde festgestellt, dass nach Einführung einer erfindungsgemässen Tensidmischung in den Ringraum hinunter unter mässiger Mischung im Bohrloch die viskose Wasser-in-Oel Emulsion in eine sehr niedrig viskose Oel-in-Wasser Emulsion umgewandelt werden kann.

Obwohl die Gehalte an Tensidmischung, die auf dem Oelgewicht basieren, in einem weiten Bereich variieren können, sind die bevorzugten Gehalte solche im Bereich von 170 bis 4000 Gew. Teilen Tensidmischung auf eine Million Gew. Teile Oel. Besonders bevorzugte Mischungen sind solche mit 200 bis 1500 Gew. Teilen Tensid auf eine Million Gew. Teile Oel. Bei allen hier angegebenen Fällen handelt es sich bei den Tensidteilen um Teile des aktiven Bestandteils unter Ausschluss von inerten Verdünnungsmitteln, die üblicherweise in ihren Formulierungen verwendet werden, z. B. Wasser.

Bevorzugte Tensidmischungen sind solche, die 30 bis 70 Gew. Teile Tensid (A) und 30 bis 70 Gew. Teile von entweder Tensid (B) oder Tensid (C) enthalten. Besonders bevorzugt sind solche mit 50 Gew. Teilen von jedem der aktiven Bestandteile (A) und (B) oder (A) und (C).

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

Beispiel 1

Viskositätsreduktion und Emulsionsstabilität eines kalifornischen Rohöls von 13.5—15 API Dichte mit verschiedenen Emulgiermitteln

Methode:

Die Rohölprobe, 280 g, Salzlösung (die Salzlösung enthielt 10 Gew.% Total gelöste Feststoffe (TDS) und 1% Härte) 120 g, und Emulgiermittel, 0.224 g (800 ppm auf Oelgewichtsbasis), wurden in einen Mischer gegeben und mit einer hohen Schergeschwindigkeit während 30 Sekunden gemischt. Die Viskosität der erhaltenen Emulsion wurde mit einem Brookfield LVTD Viscometer bei Spindelgeschwindigkeiten von 6, 12, 30 und 60 Umdr./Min. gemessen. Alle Viskositätswerte waren ungefähr gleich. Eine 100 ml Portion der Emulsion wurden in einen Messzylinder gegossen und bei 25°C stehen gelassen. Nach 6 Stunden wurde jeder Messzylinder dreimal umgedreht, um die Mischung neuerlich zu dispergieren. Die Viskosität wurde neuerlich gemessen und als Viskosität nach 6 Stunden festgehalten. Das Ausmass der Viskositätsreduktion und die Leichtigkeit der Redispersierbarkeit nach Stehen sind ein Mass für die Grösse der Coaleszenz der Oelphase und deshalb ein Mass für die Stabilität der Emulsion. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.

Emulgiermittel ¹	Verdünnungswirksamkeit, Anfangviskosität bei 25°C mPa·s	Emulsionsstabilität, Viskosität nach 6 Stunden bei 25°C mPa·s
keines	20 000	N. A.
Tensid I	9 450	N. A.
Tensid II	200	4 200
Netzmittel III	250	5 200
Netzmittel IV	200	5 000
Netzmittel V	180	6 800
Netzmittel VI	400	5 500
(Mischung von U. S. 4 239 052)		
Netzmittel VII	320	5 840
(Mischung von U. S. 4 249 554)		

Beispiel 1 (Fortsetzung)

Emulgiermittel ¹	Verdünnungswirksamkeit, Anfangsviskosität bei 25 °C mPa · s	Emulsionsstabilität, Viskosität nach 6 Stunden bei 25 °C mPa · s
Mischung 1 (I+III)	200	4 400
Mischung 2 (I+II)	300	1 100
Mischung 3 (I+V)	300	1 700

¹ 800 ppm aktives Tensid von unten auf Ölgewichtsbasis.

Tensid	Chemischer Name und Formel
I	Nonylphenoxytri(äthylenoxy)äthanol-sulfat – C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) ₃ OCH ₂ CH ₂ OSO ₃ H.
II	Octylphenoxy-poly(äthylenoxy)äthanol (30 Mol Äthylenox d) – C ₈ H ₁₇ -C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) ₃₀ OH.
III	Octylphenoxy-poly(äthylenoxy)äthanol (70 Mol Äthylenox d) – C ₈ H ₁₇ -C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) ₇₀ OH.
IV	Nonylphenoxy-poly(äthylenoxy)äthanol (100 Mol Äthylenox d) – C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) ₁₀₀ OH.
V	Blockcopolymer von Äthylenoxyd und Propylenoxyd (40 % Äthylenox d), HLB = 16.*
VI	Dodecylbenzolsulfonat und Nonylphenoxy-poly(äthylenoxy)äthanol – C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ SO ₃ H und C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) ₄₀ OH 50/50 Mischung.
VII	Alfonic 1412-A ^{***} [C ₁₂₋₁₄ H ₂₅₋₂₉ (OCH ₂ CH ₂) ₃ OSO ₃ NH ₄] plus T-DET-N407 ^{***} [C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) ₄₀ OH] 50/50 Mischung (Gew./Gew.).
Mischung 1	50/50 (Gew./Gew.) Mischung der Tenside I und III oben.
Mischung 2	50/50 (Gew./Gew.) Mischung der Tenside I und II oben.
Mischung 3	50/50 (Gew./Gew.) Mischung der Tenside I und V oben.

²N. A. = nicht anwendbar
* Pluronic L-44, BASF Wyandotte.
** Alfonic ist ein eingetragenes Warenzeichen von Conoco Chemicals. T-DET ist ein eingetragenes Warenzeichen von Thompson Hayward Chemical Co.

Beispiel 2

Die Wirkung verschiedener Verhältnisse an Tensid in Mischung 2 von Beispiel 1 wurde unter Verwendung des unten als Oel-Typ A bezeichneten gleichen kalifornischen schweren Rohöls und eines zweiten kalifornischen schweren Rohöls, Typ B, nach der Methode von Beispiel 1 bestimmt, mit der Ausnahme, dass das Verhältnis der Tenside in der Mischung wie unten angegeben war.

Verhältnis der Tenside I/II (Total=800 ppm)	Öl-Typ	Verdünnungs- Wirksamkeit ¹	Emulsions- Stabilität ²
0/100	A	200	4200
25/ 75	A	240	3100
50/ 50	A	300	1100
75/ 25	A	7280	N.A. ³
100/ 0	A	9450	N.A. ³
50/ 50	B ⁴	300	700

Fußnoten:
¹ Anfangsviskosität bei 25 °C, mPa · s.
² Viskosität nach dem Stehen bei 25 °C während 6 Stunden, mPa · s.
³ N.A. = nicht anwendbar
⁴ Kalifornisches schweres Rohöl, 11-12 API Dichte, die Viskosität bei 33 °C ist 15 000 mPa · s.

Beispiel 3

Die Wirkung der Aenderung des Gesamtgewichtes an Tensiden unter Verwendung von Mischung 2 des Beispiels 1 wurde mit einem zentralkalifornischen schweren Rohöl mit 12° API durchgeführt, das eine Brookfield Viskosität mPa · s

bei 25°C von > 20 000 mPa · s

bei 33°C von 18 500 mPa · s

bei 40°C von 6 320 mPa · s

und ein Paraffin/Asphalt-Verhältnis von 10,9 aufwies. Die verwendete Methode war die von Beispiel 1, jedoch wurde die Emulsionsstabilität statt nach 6 Stunden nach Stehen während 2 Stunden bestimmt. Die prozentuelle Phasentrennung, nachdem die Emulsion während zwei Stunden stand, wurde ebenfalls festgehalten. Die Ergebnisse sind nachstehend zusammengefasst.

Wirkung der Konzentration von Mischung 2 auf die Emulsionsviskosität und -stabilität

Menge von Mischung 2, auf Ölgewichtsbasis	Anfangsviskosität, mPa · s	Viskosität nach 2 Stunden bei 25°C mPa · s	% Phasentrennung nach 2 Stunden
keine	>20 000	>20 000	100
400	130	600	32
800	180	400	20
1600	160	400	10

Beispiel 4

Die Wirkung verschiedener Tensidmischungen, jede mit 800 ppm (auf Ölgewichtsbasis), auf die Viskosität und Stabilität von 70 : 30 (Öl : Wasser) Emulsionen eines schweren Rohöls aus Nordmontana wurde nach der obigen Methode bestimmt. Das schwere Rohöl hatte die Viskosität

bei 70°F (22°C) von 12 000 mPa · s

bei 100°F (38°C) von 2 700 mPa · s

bei 120°F (49°C) von 1 100 mPa · s

In jedem Fall wurden Doppelemulsionen in einem Waring-Mischer bei 140°F (60°C) hergestellt, wobei Leitungswasser und eine Salzlösung mit 5 Gew.% total gelösten Feststoffen (TDS) verwendet wurde. Die Emulsionsviskosität wurde nach Kühlen auf 25°C und die Phasentrennung pro Stunde wurde während eine Zwei-Stundenperiode festgestellt. Die Ergebnisse sind unten zusammengefasst.

Anfangsviskosität und -stabilität von Emulsionen schweren Rohöls aus Nordmontana (70 : 30 Wasser/Öl) mit verschiedenen Tensidmischungen von 800 ppm (auf Ölgewichtsbasis)

Tensidmischung*	Anfangsviskosität, mPa · s		Phasentrennung (%/St.)	
	Leitungswasser	5 % TDS Salzlösung	Leitungswasser	5 % TDS Salzlösung
Mischung 1	62	74	18	23
Mischung 2	214	70	28	31
Mischung 4	108	84	21	33
Mischung 5	70	35	37	69

* Mischung 1 – eine 50 : 50 (Gew.) Mischung der Tenside I (Alipal CO-436, GAF Corporation, New York, NY 10020) und III (Triton X-305, Rohm and Haas Co., Philadelphia, PA 19105) von Beispiel 1;

Mischung 2 – eine 50 : 50 (Gew.) Mischung von Tensid I oben und Tensid II von Beispiel 1

(Triton X-705, Rohm and Haas Co., Philadelphia, PA 19105);

Mischung 4 – eine 50 : 50 (Gew.) Mischung von Tensid I oben und Tensid IV von Beispiel 1,

Nonylphenoxypoly(äthylenoxy)äthanol (Triton N-998, Rohm and Haas Co., Philadelphia, PA 19105);

Mischung 5 – eine 50 : 50 (Gew.) Mischung von Tensid I oben und Octylphenoxypoly(äthylenoxy)-äthanol, $C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{10}H$ (Triton X-100, Rohm and Haas Co., Philadelphia, PA 19105).

Beispiel 5

Ein stark Asphalt-haltiges schweres Rohöl aus Peru, 280 g, 10% TDS Salzlösung, 120 g, und 800 ppm einer 50/50 (Gew.) Tensidmischung wurden emulgiert und die Anfangsviskosität nach Brookfield gemessen wie in Beispiel 1, um die Verdünnungswirkung der Tensidmischung bei 25°C zu bestimmen. Die Emulsion wurde dann während 24 Stunden bei 27°C mit 150 Schüttelbewegungen pro Minute geschüttelt, um die Emulsionsstabilität auf Basis der Coaleszenz zu bestimmen, indem die Ölkügelchengröße bestimmt wurde. Unter diesen Bedingungen erfüllt eine Kügelchengröße von weniger als 2 Millimeter (Größe 1) die Anforderung.

Tensidmischung	Verdünnungswirksamkeit, Viskosität bei 25°C (mP · s)	Emulsionsstabilität nach 24 Stunden, Schütteltest
keine	> 20 000	nicht anwendbar
112 mg je von Nonylphenoxytri(äthyl- lenoxy)äthanol-sulfat und Aethylenox d-propylenox d-blockcopolymer (40% Aethylenox d) (I + IV von Beispiel 1)	230	1–2
112 mg je von Aethylenox d-propylenox d-blockcopolymer (40% Aethylenox d), (V von Beispiel 1) und Dinatrium-[(C ₁₈ H ₃₇)–4– (sulfonylphenoxy)]benzolsulfonat*	230	1

* Eleminol MON-7, ein eingetragenes Warenzeichen von Sanyo Chemical KK.

Beispiel 6

Die Wirkung der Gesamtkonzentration der Tensidmischung 2 auf die Emulsionsstabilität bei kalifornischem schweren Rohöl

Mischungen von 380 g Rohöl, 163 g 10%ige (Gew./Gew.) Salzlösung und 100, 200, 400 oder 800 ppm (Gew.) auf Oelgewichtsbasis von Tensidmischung 2 [eine 50/50 (Gew./Gew.) Mischung der Tenside I und II von Beispiel 1] wurden durch Pumpen der Mischung während 5 Minuten durch eine Rohrleitungsschleife mit 0.25 Zoll (0.635 cm) Durchmesser bei einem Wandscherwert von 1000 sec⁻¹ emulgiert. Das Anfangsaussehen und die Viskosität wurden wie in Beispiel 1 erhalten und die Emulsion wurde dann durch das Rohr mit einem Wandscherwert von 500 sec⁻¹ gepumpt und das Aussehen und der Wasseraustritt nach dem Durchfließen von 25 Fuss des Rohres festgehalten. Die Ergebnisse sind nachstehend zusammengefasst.

Tensid Mischung 2, ppm *	Anfangsviskosität der Emulsion (mPa · s)	Emulsionsaussehen am Anfang	nach 25 Fuss Röhrendurchsatz	Wasseraustritt
100	130	gleichmäßig	beträchtliche Coaleszenz	170 ml klar nach 10 Minuten
200	100	gleichmäßig	leichte Coaleszenz	170 ml klar nach 30 Minuten
400	80	gleichmäßig	gleichmäßig	160 ml trüb nach 20 Stunden
800	90	gleichmäßig	gleichmäßig	150 ml trüb nach 20 Stunden

* auf Ölgewichtsbasis.

Beispiel 7

Emulsionsstabilität bei einem kalifornischen schweren Rohöl

Unter Verwendung eines schweren Rohöls von Cat Canyon, Kalifornien, mit einer Viskosität von 7860 mPa · s bei 70°F (21°C) wurden 70 : 30 Oel/Salzlösungs-Emulsionen (die Salzlösung enthielt 6260 ppm TDS, 42 ppm Härte), enthaltend 200 bis 1000 ppm Tensidmischung, hergestellt, indem die Mischung bei 80°F (27°C) während 30 Sekunden durch eine Rohrleitungsschleife mit 0.25 Zoll (0.635 cm) Durchmesser mit einem Scherwert von 1000 sec⁻¹ gepumpt wurde. Das Pumpen wurde dann mit einem Scherwert von 500 sec⁻¹ fortgesetzt, bis die Emulsion brach. Die Zeiten bis zum Brechen der in dieser Weise geprüften Emulsionen sind unten zusammengefasst.

Tensidmischung Konzentration, ppm *	Breachzeit, Stunden	
	Mischung 1 von Beispiel 1	Mischung 2 von Beispiel 1
200	0.25	—
400	0.50	0.6
600	0.75	—
800	1.4	1.5
1 000	1.5	1.7

* auf Ölgewichtsbasis

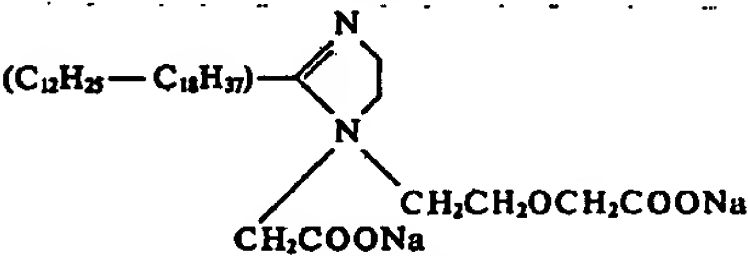
Beispiel 8

Verhalten bei südamerikanischem schweren Rohöl

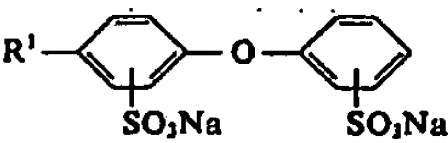
Ein südamerikanisches Rohöl mit einer Brookfield Viskosität von 11 000 cps bei 20°C und 2800 mPa · s bei 27°C und einem Paraffin/Asphalt Verhältnis von 4.1 wurde in einer Salzlösung, enthaltend 6.7% oder 9.1% total gelöste Feststoffe, mit drei verschiedenen Tensidmischungen wie unten gezeigt emulgiert. In jedem Fall enthielten die Emulsionen 70% Oel und 30% (Gew.) Salzlösung und 800 ppm Tensidmischung. Die Emulsionen wurden in einem Waring-Mischer bei 60°C hergestellt, auf 25°C abgekühlt und die Anfangs-Brookfield Viskosität unter Verwendung der Spindel Nr. 3 bei 6 Umdr./Min. bestimmt. Die Emulsionsstabilität wurde durch die Oeltröpfchengröße nach Schütteln während 24 Stunden bei 27°C wie in Beispiel 5 beschrieben bestimmt. Die Ergebnisse sind nachstehend zusammengefasst.

Tensidmischung (800 ppm)	Salzlösung, % TDS	Anfangs-Emulsionsviskosität (mPa · s)	Emulsionsstabilität nach 24 Stunden Tröpfchengröße
Mischung 6-a 50 : 50 (Gew.)			
Mischung von Miranol C2MSF* und Tensid II von Beispiel 1	6.7	40	vollständige Koaleszenz
Mischung 4 von Beispiel 4	6.7	420	2–5 mm
Mischung 4 von Beispiel 4	9.1	230	2 mm
Mischung 7-a 50 : 50 (Gew.)			
Mischung von Eleminol MON-7** und Tensid IV von Beispiel 1	9.1	230	1 mm

* Miranol® C2M-SF, Miranol Chemical Co., Inc., Dayton, N. J. 08810; ein Dicarboxyl-Kokosnuß-Derivat von Imidazolin der Formel



** Eleminol® MON-7, Sanyo Chemical Co. ist ein Dinatrium-alkyl-4-(sulfophenoxy)benzolsulfonat der Formel



worin R C₄H₉ bis C₁₈H₃₇ ist und geradkettig oder verzweigt sein kann.

Beispiel 9

Verhalten bei Bitumen aus Westkanada

Das Verfahren des Beispiels 8 wurde mit einem Bitumen aus Westkanada mit einer Brookfield Viskosität von 34 800 mPa · s bei 25°C wiederholt. Zusätzlich zur Anfangsviskosität und zur Emulsionsstabilität wurde die prozentuelle Trennung nach Stehen während 24 Stunden bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.

	Tensidmischung* (ppm, auf Ölgewicht)	Gew. Verhältnis Öl/Wasser	Anfangs-Emulsions- viskosität mPa · s	Emulsionsstabilität nach 24 Stunden Tröpfchengröße nach Schütteln, mm	% Phasentrennung beim Stehen
5	Mischung 1 (400)	70/30	180	5–10	100
	Mischung 1 (800)	70/30	100	1	6
	Mischung 2 (400)	70/30	160	5–10	100
10	Mischung 2 (600)	70/30	160	1	100
	Mischung 2 (800)	70/30	60	1	10
	Mischung 4 (400)	70/30	140	5–10	100
15	Mischung 4 (800)	70/30	80	1	6
	Mischung 7 (800)	70/30	50	1–2	100
	Mischung 2 (800)	80/20	1250	1	3

20 * Alle Tensidmischungen sind 50:50 (Gew.). Mischungen 1, 2 und 4 sind wie in Beispiel 4 angegeben.
Mischung 7 ist wie in Beispiel 8 angegeben..

Beispiel 10

25 Verhalten der Tensidmischungen 2, 8 und 9 bei kalifornischem Rohöl Geisinger

30 Proben von schwerem Rohöl von Geisinger, Kalifornien, mit einer Brookfield Viskosität vom >10 000 mPa · s (13,5° API) bei 25°C wurden in Salzlösung mit 10% total gelösten Feststoffen im Verhältnis von 70 Gew. Teilen Oel zu 30 Gew. Teilen Salzlösung mit den unten angegebenen Tensidmischungen mit 400 ppm jeder Komponente (gesamte Tensidmischung, 800 ppm auf Oelbasis) emulgiert. Die Anfangsviskosität (mPa · s) und die Phasentrennung nach Stehen bei 25°C wurde bestimmt. Die Ergebnisse sind unten zusammengefasst.

	Tensidmischung** (800 ppm)	Anfangs-Emulsions- viskosität bei 25°C, mPa · s*	Phasentrennung ml/Stunde
35	keine	> 10 000	—
	Mischung 2	600	0.9
40	Mischung 8	300	1.0
	Mischung 9	600	1.0

45 * unter Verwendung eines Brookfield Viscometers, LVT, Spindel Nr. 3 mit 6 Umdr./Min. und 25°C.

** Mischung 2 ist eine Mischung gleicher Gewichtsmengen von Alysal® CO436 und Triton® X-305 Markenware der Tenside I bzw. II wie in Beispiel 1 definiert.

50 Mischung 8 ist eine Mischung gleicher Gewichtsmengen von Hüls BW1142 und Triton® X-305; ersteres ist C₁₀H₂₁(OCH₂CH₂)OCH₂COONa (90% aktiv).

Mischung 9 ist eine Mischung gleicher Gewichtsmengen von Hüls BW® 1109 und Triton® X-305; Hüls® BW1109 ist C₁₀H₂₁(OCH₂CH₂)₄OCH₂COONa (90% aktiv). Sowohl Hüls® BW1109 als auch BW1124 sind erhältlich von Chemische Werke Hüls AG, Postfach 1230, D-4370 Marl, Bundesrepublik Deutschland.

55

Beispiel 11

Bohrlochchemulgierversuch in Reward Field, McKittrick, Kalifornien

60 Eine kaum noch produktive Bohrstelle wurde verwendet, die in einer Vorversuchsperiode von 26 Tagen eine durchschnittliche tägliche Oelfördermenge von 0.7 Barrels mit einer Durchschnittsdichte von 12° API [0.986 g/cm³] und einer durchschnittlichen Brookfield Viskosität von > 20 000 mPa · s hatte. Die Viskosität verschiedener Proben dieses Rohöls wurde mit 400–800 ppm Tensidmischung 2 nach der Methode von Beispiel 1 auf 130 bis 180 mPa · s erniedrigt. Während der 10-tägigen Versuchsperiode wurde eine wässrige Lösung der Mischung
65 2, enthaltend 250 ppm von jedem der zwei aktiven Tenside* kontinuierlich den Ringraum hinunter eingespritzt. Die während dieser Periode geförderte Flüssigkeit enthielt im Durchschnitt 36% wässrige Phase und 64% Oel (Gew.). Die durchschnittlich geförderte Flüssigkeitsmenge der Bohrstelle stieg um 240% und diejenige an Oel um 450%. Die durchschnittliche Temperatur am Bohrkopf war 30°C. Zusätzlich wurde der Bodenfließdruck

von 300 psig in der Vorperiode auf 26 psig während der Versuchsperiode erniedrigt.

Während einer 15-tägigen Nachversuchsperiode fiel die Ölproduktion auf 1.2 bbl/Tag, was noch 70% über der Vorversuchsperiodenmenge liegt. Die Werte sind in der Tabelle unten zusammengefasst.

**Zusammenfassung der gemittelten Daten des Versuchs bei der Bohrstelle im
Reward Field, McKittrick, Kalifornien, mit der Tensidmischung 2 (500 ppm)**

	Flüssigkeit pro Tag, Barrels	Öl pro Tag, Barrels	Fließdruck, psig	Viskosität ** mPa · s	Umgeb. Temp., °C, hoch/niedrig
Vorversuch (26 Tage)	1.8	0.7	300	20 000	9.5/—0.6
Versuch (10 Tage)	6.1	3.9	26	10—20	13/2
Nachversuch (28 Tage)	5.0	1.2	177	41 200	19/6

* Die verwendete Tensidmischung war eine 5%ige wässrige Lösung gleicher Gewichtsteile der aktiven Bestandteile:
(A¹) sulfatiertes Nonylphenoxytri(äthylenoxy)äthanol (Alipal® CO436 von GAF Corporation, New York, NY 10020)
und (B) Octylphenoxytri(äthylenoxy)äthanol mit 30 Mol Äthylenoxyd (Triton® X-305 von Rohm and Haas, Philadelphia, PA 19105). Es wurde in den Ringraum mit einer solchen Geschwindigkeit gepumpt, daß die berechnete Zusammensetzung an Tensidmischung, Öl und Wasser erhalten wurde.

** Unter Verwendung eines Brookfield Viscometers, LV Spindel Nr. 3 mit 60 Umdr./Min., HA Spindel Nr. 4 mit 10 Umdr./Min.

Beispiel 12

Bohrlochmulgierversuch im Midway-Sunset-Field, Fellows, Kalifornien

Dieser Versuch wurde mit einer Bohrstelle durchgeführt, die bereits mässig produktiv war und in einer 8-tägigen Vorversuchsperiode im Durchschnitt 6 Barrels Öl pro Tag mit einer konstanten Brookfield Viskosität von 29 000 mPa · s bei 40°C lieferte. Am 9. Tag wurde mit der kontinuierlichen Einspritzung von 440 ppm (auf Ölgewichtsbasis) von Tensidmischung 2 begonnen. Da die Viskosität hoch blieb (28 400 mPa · s) wurde die Menge der Mischung 2 am 10. Tag auf 650 ppm und am 11. Tag auf 740 ppm erhöht, während welcher Periode die Viskosität auf 12 800 mPa · s (10. Tag) und 12 cps (11. Tag) fiel. Die Dosierung wurde bei etwa 740 ppm aufrechterhalten, bis sie am 13. Tag weiter auf 1040 ppm erhöht wurde und dann bis zum Ende der Versuchsperiode am 18. Tag bei 1000 bis 1300 ppm gehalten wurde. Während der Tage 11—18 blieb die Viskosität niedrig (12—90 mPa · s), mit Ausnahme der Werte von 5200 und 2000 am 12. Tag. Während der 10-tägigen Versuchsperiode stieg die Flüssigkeitsförderung um 30% und die Ölförderung um 63% auf im Durchschnitt 9.8 Barrels im Tag. Während der Versuchsperiode betrug die Bohrlochkopftemperatur 39°C. Die Ergebnisse sind unten zusammengefasst.

**Zusammenfassung der gemittelten Daten vom Versuch im Midwell-Sunset-Field
Fellows, Kalifornien, mit Tensidmischung 2 bei 440 bis 1300 ppm**

	Flüssigkeit pro Tag, Barrels	Öl pro Tag, Barrels	Fließdruck, psi	Viskosität mPa · s	Umgeb. Temp., °C, hoch/niedrig
Vorversuch (8 Tage)	13	6	130	29 000	26/7
Versuch (10 Tage)	17	9.8	100	540 ^a	19/7
Nachversuch (5 Tage)	12	6	290	21 800 ^b	19/7

* Unter Verwendung eines Brookfield Viscometers, HA Spindel Nr. 4 mit 10 Umdr./Min.

^a Während den Tagen 13—18 blieb die Viskosität im Bereich von 12—90 cps.

^b Die Nachversuchviskosität lag im Bereich von 13 200 mPa · s am 19. Tag und 31 360 mPa · s am 22. Tag, der am Schluß durchgeführten Bestimmung.

- Leerseite -